



Universidad  
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e  
Ingeniería Química

## **PROYECTO FIN DE CARRERA**

Ingeniería Industrial

# **RELAJACIÓN ESTRUCTURAL EN NANOCOMPUESTOS BASADOS EN RESINA EPOXI MONITORIZADO POR FLUORESCENCIA**

Autor

**Alberto Villoria Linacero**

Tutora

**Berna Serrano Prieto**

Directora

**Claire Antonelli**

Leganés, Mayo 2013



INGENIERIA INDUSTRIAL

PROYECTO FIN DE CARRERA

**RELAJACIÓN ESTRUCTURAL EN  
NANOCOMPUESTOS BASADOS EN RESINA  
EPOXI MONITORIZADO POR  
FLUORESCENCIA**

Autor

ALBERTO VILLORIA LINACERO

Tutora

BERNA SERRANO PRIETO

Directora

CLAIRE ANTONELLI

TRIBUNAL

Presidente: JUAN CARLOS CABANELAS VALCÁRCEL

Secretaria: OLGA MARTÍN CÁDIZ

Vocal: ELENA IGUALADA VILLODRE

**Leganés, a 14 de Mayo de 2013**





***A mi familia***



***"Tan solo por la educación puede el  
hombre llegar a ser hombre. El hombre  
no es más que lo que la educación hace de él"***

Immanuel Kant



## Agradecimientos

*Una máxima del latín me ha acompañado a lo largo de mi vida, ya que mi madre me la inculcó desde bien pequeño, y ahora, al escribir estas líneas, toma especial relevancia. Esa no es otra que “Tempus Fugit”, que viene a significar que “El tiempo vuela”. Y es que tiene toda la razón, ya que el tiempo pasa en muchas ocasiones demasiado deprisa sin que nos demos cuenta, y ésta es una de ellas, ya que me parece que fue ayer cuando aquel 30 de enero de 2006 (me acuerdo porque era el día del cumpleaños de mi padre) estaba realizando mi primer examen de la carrera (de Química I para ser más exacto) y hoy me encuentro finalizando el proyecto de fin de carrera. Si aquel día, en el que me encontraba muy nervioso porque era mi primer examen, me dicen que siete años después iba a estar escribiendo esto no me lo hubiera creído. Pero así es. Hoy, después de estos años maravillosos de mi vida me encuentro aquí, frente al ordenador, lleno de satisfacción por un sueño cumplido. Un sueño del que han participado muchas personas y a las que quiero dedicar este proyecto.*

*En primer lugar quisiera dedicar este proyecto a mis padres por el apoyo recibido durante toda mi etapa como estudiante, pues sin vuestro interés y ánimos este camino hubiera sido casi insuperable. Siempre habéis estado ahí, trabajando mucho para que nunca nos faltase de nada y sólo nos dedicásemos los tres a estudiar. Así ha sido muy fácil. Esta carrera es más vuestra que mía.*

*A mis dos hermanas, con las que he compartido todo, con las que he vivido todos mis momentos de alegría y tristeza y con las que he ido a todos los lados. Siempre sufriendo mis partidos de fútbol en casa y alegrandoos siempre por mis alegrías. Sois parte de lo que soy y este éxito es vuestro también.*

*A mi novia, que ha sufrido tanto como yo mis épocas de exámenes, deseando ella recibir mi llamada diciéndole que había aprobado. Gracias por el apoyo que me has dado y por la confianza que siempre has tenido en mí, levantándome la moral en los momentos difíciles igual que mi familia. Tuya también es esta carrera.*

*A mis abuelos y tíos, que siempre me han preguntado por los estudios y se alegraban por mis avances. Sé que con mi título universitario os hago muy felices.*

*A mis amigos del pueblo, que aún estando físicamente un poquito lejos hemos estado siempre igual de cerca mentalmente, siempre juntos desde bien pequeños y alegrándonos por los éxitos de cada uno, y hoy lo hacéis por mí.*

*A mis amigos de la “uni” con los que he compartido buenos y malos momentos, nos hemos reído, hemos compartido tantas clases, tantas prácticas, hemos sufrido los correo(1) envío de notas provisionales, partidos de fútbol... momentos que habéis hecho inolvidables. Esto no acaba aquí, sino que no ha hecho más que comenzar.*

*Y a mi tutora, la que siempre ha estado ahí, dedicándome todo el tiempo del mundo y toda la dedicación que he necesitado. Gracias Berna, porque sin ti este proyecto no hubiera sido posible. Espero seguir pudiendo disfrutar de tu amistad siempre, porque a parte de mi tutora, has sido una amiga, una muy buena amiga.*

*Muchas gracias a todos, éste éxito es vuestro también.*



## **Resumen**

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz termoestable dependen, entre otras, de la capacidad de la interfase para transmitir los esfuerzos desde la matriz al refuerzo. Probablemente, los agentes de acoplamiento son los más usados para generar estructuras y propiedades en la interfase adecuadas. Existen muchas teorías intentando explicar cuál es exactamente el origen de la mejora en el comportamiento del material compuesto cuando se realizan modificaciones en la superficie del refuerzo. Sin embargo, no se ha prestado mucha atención a la relación de la interfase y las relajaciones de la matriz polimérica con las propiedades del material compuesto.

Normalmente, se acepta que la región de acoplamiento tiene un espesor de 100 a 500 nm. Por lo tanto, incluso la microcalorimetría tendría dificultades para determinar relajaciones térmicas en aquellos lugares específicos. Sin embargo, el uso de la respuesta fluorescente procedente de marcadores y sondas fluorescentes ha llegado a ser una poderosa herramienta para realizar el seguimiento de los cambios en sus entornos tales como la polaridad y/o la rigidez. Por este motivo se propone su empleo como sensores locales de transiciones térmicas en la región de acoplamiento de los materiales compuestos. En este trabajo se ha utilizado la respuesta fluorescente del dansilo para estudiar las relajaciones térmicas en un material compuesto.

En este trabajo se utilizará la técnica de fluorescencia, además de una técnica convencional como es la calorimetría diferencial de barrido, para el estudio de la relajación estructural de las cadenas poliméricas en una resina epoxi con nanopartículas de sílice a nivel molecular, localizando la sonda fluorescente en la matriz o en la interfase. En la parte correspondiente a la fluorescencia se medirá la variación de la emisión fluorescente del fluoróforo anclado en la interfase o en la matriz, analizando dos parámetros fotofísicos (la intensidad integrada de fluorescencia y el primer momento asociado a la banda de emisión fluorescente en número de ondas) en función de la temperatura. Con ello, podremos saber aproximadamente la temperatura a la cual tiene lugar la transición vítrea del material compuesto. En lo que respecta a la segunda técnica, la utilizaremos para estudiar los procesos de relajación que tienen lugar durante el enfriamiento de las muestras, analizando distintos parámetros como la temperatura vítrea, la temperatura ficticia, la capacidad calorífica o la energía aparente de activación. Finalmente, compararemos los resultados obtenidos por las dos técnicas en cuanto a los valores de las temperaturas de transición vítreas se refiere y analizaremos si la tendencia seguida por esta temperatura en todas las muestras es similar en las dos técnicas.



## **Abstract**

The mechanical properties of composites depend, among others, on the ability of the interface to transfer stress from the matrix to the reinforcement. Probably, the silane coupling agents are the most used to generate adequate interfaces structures and properties. There are many theories trying to explain what is exactly the origin of the improvement in the composite performance when surface modifications on the reinforcement are done. However, not much attention has been paid relating the interfacial and bulk polymer relaxations with the properties of the composite.

Usually, it is accepted the coupling region has a thickness of 100 to 500 nm. Therefore, even microcalorimetry would have many difficulties to determinate thermal relaxations at those specifics sites. However, The use of fluorescent response from labels and probes has become a very powerful tool to follow changes in its surrounding such as polarity and/or rigidity. Due to this, they are proposed to be use for sensing local thermal transitions at the coupling region of a composite as a function of its structure. In the present essay dansyl fluorescence response has been used to study thermal relaxations in a composite material.

In this essay will be used the fluorescence technique, in addition to the conventional technique as is the differential scanning calorimetry, for the study of the structural relaxation of the polymeric chains in an epoxy resin with silica nanoparticles at the molecular level, locating the fluorescent probe in the bulk or the interface. In the part corresponding to the fluorescence was measured the variation of the fluorescent emission of fluoroforo anchored in the interface or in the matrix, analyzing two parameters fotofisics (the integrated intensity of fluorescence and the first time associated with the fluorescent emission band in number of waves) as a function of temperature. With this, we can know about the temperature at which takes place the glass transition of the composite material. With regard to the second technique, we will use it to study the relaxation processes that take place during the cooling of the samples, analyzing several parameters such as glass temperature, fictitious temperature, the heat capacity or the apparent activation energy. Finally, we will compare the results obtained by the two techniques in regard to the values of the glass transition temperatures refers and analyze if the trend followed by this temperature in all the samples are similar in the two techniques.





## **ÍNDICE**

### **CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN**

#### **1.1. Introducción**

#### **1.2. Objetivos**

### **CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS**

#### **2.1. Materiales compuestos**

##### 2.1.1. Introducción a los materiales compuestos

##### 2.1.2. Componentes de los materiales compuestos

##### 2.1.3. Materiales compuestos reforzados con partículas

##### 2.1.4. Aplicaciones de los materiales compuestos

#### **2.2. Materiales compuestos de matriz orgánica y refuerzo inorgánico**

##### 2.2.1. Introducción a estos materiales compuestos

##### 2.2.2. Matriz: Resina epoxi

##### 2.2.3. Refuerzo: Partículas de sílice

##### 2.2.4. Recubrimientos en los refuerzos: Agentes de acoplamiento

##### 2.2.5. Interfase Matriz-Refuerzo

##### 2.2.6. Caracterización de la interfase: Métodos y técnicas

#### **2.3. Espectroscopía de fluorescencia**

##### 2.3.1. Introducción a la fluorescencia

##### 2.3.2. Tipos de transiciones electrónicas

##### 2.3.3. Fundamentos de espectroscopía de fluorescencia

##### 2.3.4. Instrumentación: Fluorímetro

##### 2.3.5. Sondas y marcadores fluorescentes

##### 2.3.6. Parámetros fotofísicos de fluorescencia

##### 2.3.7. Aplicaciones de la fluorescencia en materiales

#### **2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

##### 2.4.1. Descripción del equipo

##### 2.4.2. Descripción del DSC

##### 2.4.3. Tipos de ensayos con el DSC

##### 2.4.4. Aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido

#### **2.5. Transición vítrea y el estado vítreo**

##### 2.5.1. Introducción

##### 2.5.2. Definición de la transición vítrea y del estado vítreo

##### 2.5.3. Factores que afectan a la transición vítrea

##### 2.5.4. Aspectos cinéticos de la transición vítrea y del estado vítreo

#### **2.6. Relajación estructural**

##### 2.6.1. Introducción a la relajación estructural en polímeros

##### 2.6.2. Volumen libre y relajación estructural

##### 2.6.3. Envejecimiento físico y propiedades térmicas

##### 2.6.4. Características de la relajación estructural

##### 2.6.5. Cinética de la relajación estructural

#### **2.7. Dependencia de la emisión de fluorescencia con la temperatura**



## **CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1. Materiales empleados**

- 3.1.1. Resina epoxi
- 3.1.2. Agente de curado
- 3.1.3. Nanopartículas de sílice
- 3.1.4. Agentes de acoplamiento
- 3.1.5. Marcadores fluorescentes
- 3.1.6. Otros materiales empleados

### **3.2. Preparación de las muestras**

### **3.3. Estudios realizados**

- 3.3.1. Estudios de transiciones: Temperatura de transición vítrea
- 3.3.2. Estudios de procesos de relajación estructural

### **3.4. Procedimiento experimental seguido**

- 3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido
- 3.4.2. Espectroscopía de fluorescencia
  - 3.4.2.1. Fluorescencia step by step
  - 3.4.2.2. Fluorescencia en enfriamiento continuo a velocidad cte
  - 3.4.2.3. Fluorescencia a temperatura constante

## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1. Procesos de relajación estructural por calorimetría diferencial de barrido o DSC**

- 4.1.1. Procedimiento experimental seguido en el DSC
- 4.1.2. Relajación estructural durante el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento
- 4.1.3. Cinética de la relajación estructural: Energía aparente de activación
- 4.1.4. Resumen de datos obtenidos por DSC para cada muestra

### **4.2. Estudio de transiciones vítreas por fluorescencia**

- 4.2.1. Análisis de los espectros de fluorescencia
- 4.2.2. Fluorescencia step by step: Análisis de la evolución de los parámetros fotofísicos con la temperatura
  - 4.2.2.1. Estudios comparativos con el marcador en la matriz
  - 4.2.2.2. Estudios comparativos con el marcador en la interfase
  - 4.2.2.3. Estudios comparativos con el marcador en matriz-interfas
- 4.2.3. Fluorescencia en enfriamiento continuo a velocidad constante
- 4.2.4. Fluorescencia a temperatura constante

### **4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido VS Fluorescencia**

## **CAPÍTULO 5 - CONCLUSIONES**

## **REFERENCIAS**



## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Medio enlace covalente disponible para enlazarse.
- Figura 2.** Resina epoxi DGEBA.
- Figura 3.** Diagrama de Perrin-Jablonski.
- Figura 4.** Espectros de emisión y excitación.
- Figura 5.** Desplazamiento de Stokes: ejemplos de espectros de absorción y emisión.
- Figura 6.** Esquema de un fluorímetro.
- Figura 7.** Pintura y plástico fluorescentes iluminados por luz ultravioleta.
- Figura 8.** Esquema de un aparato DSC.
- Figura 9.** Bucles de control del DSC.
- Figura 10.** Diagrama esquemático del calorímetro.
- Figura 11.** Esquema de la estructura del portamuestras.
- Figura 12.** Representación esquemática del volumen específico frente a la temperatura para un polímero amorfo (DCA), semicristalino (FGA) y cristalino (HBA).
- Figura 13.** Representación del coeficiente de expansión y de la capacidad calorífica frente a la temperatura.
- Figura 14.** Representación del volumen y del coeficiente de expansión para dos velocidades de enfriamiento distintas.
- Figura 15.** Representación de volumen o la entalpía y del coeficiente de expansión de la capacidad calorífica, para un ciclo de enfriamiento-calentamiento a la misma velocidad.
- Figura 16.** Representación de  $H$  o  $V$  y de  $C_p$  o  $\alpha$  frente a  $T$  para a)  $q_1 > q_2$  y b)  $q_1 < q_2$ .
- Figura 17.** Esquema a) de la movilidad molecular frente al grado de empaquetamiento y el volumen libre; b) de la movilidad y del volumen libre frente a la temperatura.
- Figura 18.** Diagrama esquemático de la evolución de la entalpía durante ciclos de calentamiento correspondiente a los distintos tiempos de envejecimiento (parte superior) y la capacidad de absorción de calor durante los ciclos de calentamiento correspondiente (parte inferior).
- Figura 19.** Esquema de la variación de la entalpía,  $H$  y de la capacidad calorífica,  $C_p$ , frente a la temperatura  $T$ .
- Figura 20.** Estructura molecular de una resina epoxi.
- Figura 21.** Estructura molecular de la m-Xililenediamina.
- Figura 22.** Estructura molecular del 3-aminopropil-dimetiletoxisilano (APDMES)
- Figura 23.** Estructura molecular del dansilo (DNS).
- Figura 24.** Curvas típicas obtenidas por DSC.
- Figura 25.** a) Esquema de la entalpía frente a la temperatura para un ciclo de enfriamiento y calentamiento a las velocidades indicadas. b) Potencia calorífica para el calentamiento a las velocidades indicadas.
- Figura 26.** Capacidad calorífica frente a temperatura obtenida al calentar a una velocidad  $m$  después de enfriar a diferentes velocidades  $q_1$ ,  $q_2$  y  $q_3$  tal que  $q_1 > q_2 > q_3$ .
- Figura 27.** a) Esquema de la entalpía frente a la temperatura para el proceso del envejecimiento físico. b) Potencia calorífica del 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> barrido. c) Curva diferencia entre el 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> barrido.



**Figura 28.** Velocidad de enfriamiento logarítmica en función de la inversa de la temperatura ficticia. Los valores de  $\Delta h/R$  vienen dados por las pendientes.

**Figura 29.** Esquema del montaje DSC+Fibra óptica+Fluorímetro.

**Figura 30.** a) Dansilo en la matriz polimérica (epoxi) y b) Dansilo en la interfase, enlazado covalentemente al agente de acoplamiento aminopropilsilano (APDMES).

**Figura 31.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el DGEBA.

**Figura 32.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N1D.

**Figura 33.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N2D.

**Figura 34.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N5D.

**Figura 35.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N1AD.

**Figura 36.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N2AD.

**Figura 37.**  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N5AD.

**Figura 38.** Muestra DGEBA con el DNS en la matriz.

**Figura 39.** Muestra N2D con el DNS en la matriz.

**Figura 40.** Muestra N2AD con el DNS en la interfase.

**Figura 41.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra DGEBA con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 42.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N1D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 43.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N2D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 44.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N5D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 45.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D, N2D y N5D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 46.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra DGEBA con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 47.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N1D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 48.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N2D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 49.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N5D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 50.** Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D, N2D Y N5D con el DNS anclado a la matriz.

**Figura 51.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N1AD con el DNS anclado en la interfase.

**Figura 52.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N2AD con el DNS anclado en la interfase.

**Figura 53.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N5AD con el DNS anclado en la interfase.

**Figura 54.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras N1AD, N2AD y N5AD con el DNS anclado en la interfase.

**Figura 55.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N1AD con el DNS anclado en la interfase.



- Figura 56.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N2AD con el DNS anclado en la interfase.
- Figura 57.** Primer momento en función de la temperatura para la muestra N5AD con el DNS anclado en la interfase.
- Figura 58.** Primer momento en función de la temperatura para las muestras N1AD, N2AD y N5AD con el DNS anclado en la interfase.
- Figura 59.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D y N1AD.
- Figura 60.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N2D y N2AD.
- Figura 61.** Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N5D y N5AD.
- Figura 62.** Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D y N1AD hallando la  $T_f$ .
- Figura 63.** Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N2D y N2AD hallando la  $T_f$ .
- Figura 64.** Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N5D y N5AD hallando la  $T_f$ .
- Figura 65.**  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura de enfriamiento para la resina epoxi sin nanopartículas y a tres velocidades de enfriamiento.
- Figura 66.**  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura de enfriamiento para la resina epoxi con 2% nanopartícula y el dansilo en matriz polimérica y a tres velocidades de enfriamiento.
- Figura 67.**  $\langle v \rangle$  en función de la temperatura de enfriamiento para la resina epoxi con 2% nanopartícula y el dansilo en la interfase y a tres velocidades de enfriamiento.
- Figura 68.** Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 100°C.
- Figura 69.** Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 105°C.
- Figura 70.** Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 110°C.
- Figura 71.** Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperaturas constantes de 100, 105 y 110°C.
- Figura 72.** Variación teórica del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura isoterma.



## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Propiedades del 3-aminopropil-dimetiletoxosilano (APDMES)

**Tabla 2.** Propiedades del dansilo (DNS).

**Tabla 3.** Códigos de las muestras utilizadas.

**Tabla 4.** Valores de energía de activación para las distintas muestras.

**Tabla 5.** Datos obtenidos por DSC para cada muestra.

**Tabla 6.** Valores de Tg obtenidos por fluorescencia y por DSC.





## **Capítulo 1**

# **INTRODUCCIÓN**





## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Introducción.**

Los materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con partículas de sílice representan una alternativa válida frente a los materiales tradicionales como la madera y el metal. Unas buenas propiedades mecánicas, un bajo peso específico, propiedades térmicas y eléctricas aislantes, así como un bajo coste de producción, son algunas de las muchas ventajas que ofrecen estos materiales. Dichas ventajas han conducido al aumento del uso de los materiales compuestos en diversas áreas, incluyendo el transporte, defensa, construcción, marina, industrias de artículos deportivos, industria electrónica, o el sector aeroespacial [1] . Sin embargo, a pesar de tener múltiples aplicaciones, siguen mostrando algunos problemas que obligan a mantener viva una investigación básica y aplicada, cuyo objetivo es contribuir al desarrollo de nuevas aplicaciones demandadas por algunos sectores industriales.

Hasta el momento, la mayor parte de esta investigación, referente a plásticos reforzados, se ha centrado en el estudio de las siguientes regiones:

- Superficie del refuerzo.
- Interfase refuerzo / agente de acoplamiento.
- Agente de acoplamiento.
- Interfase agente de acoplamiento / matriz polimérica.
- Matriz polimérica.

Las posibilidades de obtener diferentes tipos de materiales reforzados son virtualmente ilimitadas. El Departamento de Materiales de la Universidad Carlos III posee una amplia experiencia en la modificación y estudio de materiales reforzados tanto en fibra de vidrio, como en partículas de sílice. Concretamente, para llevar a cabo este proyecto, entre los distintos tipos de refuerzos posibles, se han escogido micropartículas de sílice.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz termoestable, dependen entre otras, de la capacidad de la interfase para transmitir los esfuerzos desde la matriz al refuerzo. Por otro lado, las resinas termoestables pueden contener impurezas y con frecuencia una mezcla de monómeros, de manera que la difusión preferente de diferentes monómeros o plastificantes de bajo peso molecular a la superficie puede cambiar el comportamiento de curado en la interfase. Los agentes de acoplamiento son, con frecuencia, aplicados a los refuerzos para facilitar la adhesión de las partículas con la resina y aumentar la durabilidad del material compuesto, evitando la absorción de agua en la interfase, lo cual origina un efecto favorable en las propiedades y la estructura de la interfase. Estos agentes de acoplamiento dan lugar a capas cuyo espesor puede variar desde 10 Å hasta cientos de nanómetros, dependiendo de la aplicación. En definitiva, el tipo de agente de acoplamiento para recubrir los esfuerzos (fibras o partículas), las propiedades de la capa del agente de acoplamiento y



la interacción entre la resina y el agente de acoplamiento pueden alterar la estructura de la región interfacial. Así, por ejemplo, una diferencia de curado cerca de la interfase crea un gradiente en la composición, que aumenta desde el recubrimiento hacia la resina. Esta composición y la diferencia morfológica resultante, pueden provocar que la región interfacial tenga propiedades diferentes a las de la matriz de resina. Estas diferencias se manifiestan mediante cambios en la temperatura de transición vítrea, en el coeficiente de expansión térmica y en las propiedades viscoelásticas de la región interfacial cuando se comparan con la matriz de resina, afectando a la calidad de la adhesión y a la durabilidad de las cadenas resina / sustrato.

Normalmente, se acepta que la región de acoplamiento tiene un espesor de 100 Å 500nm, junto con una masa muy baja. Por lo tanto, incluso la microcalorimetría tendría dificultades para determinar relajaciones térmicas en aquellos lugares específicos. Sin embargo, el uso de la respuesta fluorescente procedente de marcadores y sondas fluorescentes se ha convertido en una poderosa herramienta para realizar el seguimiento de los cambios en sus entornos en términos de polaridad y/o rigidez [2].

En cuanto a la relajación estructural, un material puede experimentar este fenómeno al ser enfriado desde una temperatura superior a la  $T_g$  a una velocidad de enfriamiento lenta o al ser calentado desde el estado vítreo, también a una velocidad de calentamiento lenta. En estas dos situaciones, las propiedades del material tienden a los valores correspondientes al equilibrio.

El fenómeno de la relajación estructural también se produce cuando el material es sometido a una temperatura inferior a la  $T_g$  durante un cierto período de tiempo. En estas condiciones en particular se dice que el material ha sido sometido a envejecimiento físico. El término "físico" se introduce para distinguir este fenómeno del "envejecimiento químico o biológico" que incluye cambios irreversibles de la estructura y propiedades del material (degradación).

El envejecimiento físico y la relajación estructural en general implican cambios reversibles en las propiedades y la estructura del material por lo que será objeto de estudio.

## **1.2. Objetivos.**

En este trabajo se pretende estudiar el efecto que tiene la nanopartícula sobre la relajación estructural de las cadenas poliméricas en la matriz del nanocompuesto. Ello ha sido objeto de estudio durante los últimos años debido principalmente al efecto que tiene sobre las propiedades físicas y mecánicas del material final. El estudio de la interfase y su conocimiento es crucial para conocer el comportamiento del nanocompuesto. Utilizaremos dos técnicas distintas (espectroscopía de fluorescencia y calorimetría diferencial de barrido) para estudiar la transición vítrea y la relajación estructural asociada a ella



## **Espectroscopía de fluorescencia.**

No existen muchas técnicas que proporcionen información a nivel molecular. El uso de marcadores (covalentemente unido) o sondas (moléculas dispersas) fluorescentes en zonas localizadas, proporciona información relevante a nivel molecular del estado físico de las cadenas poliméricas. Es por ello que el uso de la técnica de fluorescencia para el estudio en estado sólido (y también en disolución) de polímeros ha sido ampliamente utilizado en las últimas dos décadas

En este trabajo se estudiará la influencia de las nanopartículas en una resina epoxi evaluando la temperatura de transición vítrea en la resina y en la interfase nanopartícula-matriz epoxi, midiendo la respuesta de un fluoróforo fluorescente localizado en la región de estudio. Para ello, se medirá la variación de la emisión fluorescente del fluoróforo, anclado en la interfase o en la matriz, analizando dos parámetros fotofísicos (la intensidad integrada de fluorescencia y el primer momento asociado a la banda de emisión fluorescente en número de ondas) en función de la temperatura. Con ello, podremos conocer la temperatura a la cual tiene lugar la transición vítrea del material compuesto.

En particular, lo que se pretende con este estudio es plantear el empleo de marcadores fluorescentes en la interfase del material compuesto como herramienta para el estudio de las transiciones térmicas en la interfase. Así mismo, aprovechando la selectividad de esta técnica, también se realizarán estudios con el marcador en la matriz.

Aplicando esta técnica buscamos conseguir los siguientes objetivos específicos:

- Optimización de un método para estudiar transiciones térmicas en materiales compuestos poliméricos reforzados con partículas a nivel molecular.
- Aplicación del método al estudio de interfases en materiales compuestos.
- Empleo de distintos parámetros fotofísicos y optimización para el estudio de transiciones térmicas de materiales compuestos, y en particular, para estimar la zona en la que tiene lugar la transición vítrea.

## **Relajación estructural.**

En lo que respecta a la calorimetría diferencial de barrido, la utilizaremos para estudiar los procesos de relajación que tienen lugar durante el enfriamiento de las muestras a diferentes velocidades de enfriamiento. A través de las curvas DSC podremos determinar los parámetros asociados a esa relajación, tales como la temperatura de transición vítrea, la temperatura ficticia, la capacidad calorífica o la entalpía. A partir de la temperatura ficticia podremos hallar la energía de activación.



Los objetivos que perseguimos son:

- El estudio del efecto de la estructura química en el proceso de la relajación estructural en una serie de nanocompuestos basados en resina epoxi.
- Someteremos las muestras a ciclos de enfriamiento y calentamiento (ciclos intrínsecos) a distintas velocidades de enfriamiento analizando la relajación estructural producida durante el enfriamiento.
- A partir de los resultados experimentales se estudiará la cinética de la relajación estructural en dichos materiales obteniendo la energía aparente de activación.

Finalmente, compararemos los resultados obtenidos por las dos técnicas en cuanto a los valores de las temperaturas vítreas se refiere y analizaremos si la tendencia seguida por esta temperatura en todas las muestras es similar en las dos técnicas.



## **Capítulo 2**

# **FUNDAMENTOS**



## **2. FUNDAMENTOS**

### **2.1. Materiales compuestos.**

#### **2.1.1. Introducción a los materiales compuestos.**

A lo largo de la historia, la evolución del hombre ha estado unida al descubrimiento de nuevos materiales. Aunque el concepto de material compuesto pueda parecer novedoso, se llevan utilizando materiales compuestos desde hace miles de años. Un claro ejemplo lo tenemos en la madera, que combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina [3].

La mayoría de las tecnologías modernas requiere de materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con los metales, las cerámicas y los polímeros convencionales. Esta necesidad es muy evidente en las aplicaciones espaciales, subacuáticas y en los transportes. Por ejemplo, los ingenieros aeronáuticos solicitan cada vez más materiales de baja densidad que sean resistentes y rígidos, y también resistentes al impacto, a la abrasión y a la corrosión. Esta es una combinación de características bastante extraordinaria. Frecuentemente, los materiales más resistentes son relativamente densos; además, un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce, generalmente, en una disminución de la resistencia al impacto.

Se entiende por material compuesto, todo material formado por la combinación a nivel macroscópico de dos materiales distintos sin que se produzca reacción química entre ellos. En general, en los materiales compuestos podemos identificar dos o más fases diferentes: una continua, constituida por la matriz, y otra discontinua, denominada refuerzo o relleno. La identificación de los materiales y la de su interfase debe ser posible de distinguir por medios físicos [4].

La parte de material encargada de fijar las fibras en el ordenamiento geométrico deseado, transmitir los esfuerzos, proteger las fibras frente a esfuerzos de compresión y frente a medios externos se denomina matriz. El constituyente o constituyentes que se agregan a la matriz para mejorar las propiedades mecánicas, la rigidez y otras propiedades, se le llama refuerzo. En caso de no mejorar las propiedades mecánicas y si otras propiedades como la conductividad térmica o la resistencia eléctrica se le llama relleno. Por último, la región contigua que separa a los diferentes constituyentes se denomina interfase [5].

Finalmente, cabe destacar que las propiedades del conjunto deben ser mejores que las propiedades de las fases actuando independientemente.



## **2.1.2. Componentes de los materiales compuestos.**

### **2.1.2.1. Matriz y refuerzo.**

Casi todos los materiales compuestos están constituidos por dos fases: una sustentante o matriz, y otra, reforzante, que esta inmersa o firmemente adherida a la primera.

La fase matriz del material compuesto suele ser la más tenaz, aunque también la menos resistente y dura. La fase reforzante suele ser, por el contrario, la de mayor resistencia y con más alto módulo elástico, pero también la de mayor fragilidad. La combinación y compensación de dureza y blandura, fragilidad y tenacidad en los compuestos bien diseñados hace que estos materiales tengan muchas aplicaciones y respondan a muy variadas exigencias constructivas [6].

### **2.1.2.2. Interfase matriz-refuerzo.**

Debido a que los diferentes constituyentes están mezclados, siempre existe una región continua que los separa, llamada interfase, donde se transmiten las cargas entre refuerzo y matriz, siendo específica para cada sistema matriz-refuerzo.

La interfase juega un papel fundamental en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos, ya que de ésta depende no sólo una buena unión entre la matriz y el refuerzo sino las propiedades macroscópicas del material.

## **2.1.3. Materiales compuestos reforzados con partículas.**

Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término “grande” se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de reforzamiento o de mejora de comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión de la intercara matriz-partícula.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de las dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica, de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a tracción y la dureza [7].



#### 2.1.3.1. Material reforzado con nanopartículas: nanocompuestos.

Los materiales nanocompuestos son una combinación de dos o más fases donde al menos una de las fases tiene dimensiones nanométricas. Estos materiales presentan comportamientos diferentes a los materiales compuestos convencionales con estructuras del orden de hasta micrómeros, debido a que la unidad estructural presenta un tamaño tan pequeño que la relación superficie/volumen es muy elevada y las propiedades y características dependen en gran medida del grado de mezcla entre las dos fases.

En los materiales compuestos poliméricos convencionales, los componentes son inmiscibles resultando un sistema material en donde se aprecian las distintas fases y en el que las partículas actúan como puntos de tensión mejorando fundamentalmente las propiedades mecánicas. Sin embargo, en los nanocompuestos, las partículas no actúan como puntos de tensión, ya que son demasiado pequeñas, las interacciones matriz-partícula ocurren a escala atómica o molecular, y presentan nuevas propiedades, no sólo mecánicas sino también ópticas, eléctricas, etc.

#### 2.1.4. Aplicaciones de los materiales compuestos.

En los últimos años ha habido un rápido crecimiento de los materiales compuestos, los cuales han ido reemplazando a otros materiales, en especial a los metales. Las ventajas de los materiales compuestos aparecen cuando se consideran el módulo de elasticidad por unidad de peso (módulo específico) y la resistencia por unidad de peso (resistencia específica). En los materiales compuestos este módulo es muy alto, es decir, se reduce mucho el peso, lo cual es muy importante en la industria del transporte, ya que al reducir el peso en las partes móviles, se incrementa el desempeño y ahorro de energía.

En la actualidad, podemos encontrar este tipo de materiales en diferentes ámbitos como:

Construcción industrial:

- Estructuras en ambiente corrosivo.
- Estructuras en la industria química y petroquímica.
- Construcciones en plantas de depuración o tratamiento de aguas residuales.
- Marcos de puertas y ventanas.

Automoción:

- Elementos de carrocería.
- Células de aeronaves o embarcaciones.

Industria eléctrica y radioeléctrica:

- Estructuras aislantes y transparentes a las ondas de radio.





- Bandejas de cables.

Utillaje industrial:

- Mangos y accesorios para herramientas.
- Escaleras aislantes.

Útiles deportivos:

- Esquís, raquetas, juguetería, etc.

## **2.2. Materiales compuestos de matriz orgánica y refuerzo inorgánico.**

### **2.2.1. Introducción a estos materiales compuestos.**

Los materiales orgánicos utilizados individualmente en aplicaciones de alto rendimiento tienen propiedades limitadas. Por este motivo se emplean con frecuencia los materiales compuestos de parte orgánica e inorgánica, para superar dicha limitación.

Uno de los materiales compuestos constituidos de parte orgánica e inorgánica más usado es el sistema epoxi/sílice. Puesto que las resinas epoxi como matriz orgánica, poseen una excelente resistencia química, al calor y a la humedad y buena adhesión a muchos sustratos, son las más aplicadas en el campo de los revestimientos, los adhesivos, piezas de fundición, en materiales compuestos, laminados y en encapsulados de dispositivos semiconductores. Sin embargo, las resinas epoxi debido a sus bajas propiedades mecánicas en términos de fragilidad y sus altos valores de coeficientes de expansión térmica comparados con materiales inorgánicos, no pueden alcanzar los requisitos necesarios en campos como el eléctrico o el estructural. Así, las partículas de sílice son comúnmente usadas como refuerzo de la matriz epoxi para disminuir el encogimiento durante el curado, disminuir los coeficientes de expansión térmica, mejorar la conductividad térmica y reunir los requisitos mecánicos apropiados [8].

Las propiedades intrínsecas de cada componente, la forma de los rellenos, la naturaleza de la interfase, etc, afectan en su mayor parte a las propiedades del material compuesto. La calidad del material compuesto dependerá de los siguientes parámetros:

- Grado de curado de la resina.
- Capacidad de absorción de agua.
- Presiones y temperaturas de curado.
- Encogimiento durante el curado.
- Liberación de compuestos volátiles durante el curado.
- Adhesión refuerzo-matriz.
- Estructura y propiedades interfaciales.



Es importante elegir la resina adecuada para el requerimiento al que se la vaya a someter, ya que los parámetros de procesado y la temperatura de servicio que soportará el material estarán condicionados por dicha elección. Existen muchos tipos de resinas, pero una de las más importantes que forma parte de los materiales compuestos más avanzados es la resina epoxi.

### **2.2.2. Matriz: Resina epoxi.**

#### **2.2.2.1. Introducción a los polímeros.**

Los polímeros son macromoléculas que están constituidas por una o más unidades repetitivas llamadas monómeros, que se disponen de manera más o menos ordenada a lo largo de la cadena molecular.

Las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros vienen condicionadas por su naturaleza química, por la estructura de las cadenas y su grado de ordenación. También presentan fuerzas intermoleculares que pueden ser muy elevadas y que influyen en sus propiedades.

Un aspecto importante sobre el que vamos a trabajar en este proyecto es la incorporación de cargas en materiales poliméricos, ya que produce modificaciones en todas sus propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, etc.). Estas modificaciones dependen del tipo y forma de las partículas, algunas veces son benéficas, aumentando el número de aplicaciones con respecto a las del material matriz, mientras que otras veces deterioran sus propiedades [9].

Existen diferentes clases de polímeros, como son los polímeros termoplásticos, los polímeros termoestables y los elastómeros. Describimos, a continuación, los polímeros termoestables, puesto que en este trabajo usamos la resina epoxi y ésta se encuadra dentro de este grupo.

##### **2.2.2.1.1 Polímeros termoestables.**

Los termoestables son cadenas de polímeros con enlaces altamente cruzados, que forman una estructura de red tridimensional. Puesto que las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen bajas ductilidad y propiedades al impacto y una alta temperatura de transición vítrea. En un ensayo a la tensión, los polímeros termoestables presentan el mismo comportamiento de los metales o los cerámicos frágiles.

Los polímeros termoestables a menudo se inician como cadenas lineales. Dependiendo del tipo de unidades de repetición y del grado de polimerización, el polímero inicial puede ser un sólido o una resina líquida. El calor, la presión, la mezcla de las resinas u otros métodos inician la formación de enlaces cruzados. Este proceso no es reversible, una vez formado, no es posible reutilizar o reciclar de manera conveniente el termoestable [10].



En general, las ventajas de los polímeros termoestables para aplicaciones en diseño de ingeniería son las siguientes:

- Alta estabilidad térmica
- Alta estabilidad dimensional
- Alta rigidez
- Resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga
- Peso ligero
- Propiedades aislantes eléctricas y térmicas altas

Los materiales termoestables se aplican en múltiples campos, como son los siguientes:

- Aeroespacial: componentes de misiles, alas, fuselajes, etc.
- Aplicaciones domésticas: interruptores, asas, etc.
- Automoción: piezas ligeras para sustituir metales, frenos, pinturas, etc.
- Construcción: espumas aislantes, techos, chapas para forrar paredes, etc.
- Vestimenta: botones, ropa tratada, etc.
- Eléctrico: cuadro conexiones, recubrimientos, etc.
- Recreo: raquetas de tenis, barcas, etc.
- Herramienta: papel de lija, etc.

Existen diferentes tipos de materiales termoestables. Algunos ejemplos son las resinas de urea-formaldehído, las resinas fenólicas, las resinas de poliéster insaturado y las resinas epoxi, de las cuales se habla en el siguiente apartado, por ser la que se utiliza en el presente proyecto.

#### 2.2.2.2. Las resinas epoxi.

Las resinas epoxi o epoxídicas entran dentro del grupo de los polímeros termoestables porque son susceptibles de sufrir reacciones de entrecruzamiento. Se trata de productos que proceden de la química del petróleo. Pueden presentar forma líquida más o menos viscosa, o también forma sólida.

El término “resina epoxi” se aplica tanto al prepolímero como a la resina curada, aunque esta última puede no contener ya grupos epoxi en su estructura. Los anillos epoxídicos reaccionan fácilmente con nucleófilos dando lugar a estructuras poliméricas tridimensionales. Este proceso tiene lugar en presencia de catalizadores o endurecedores reactivos y en general durante la reacción no se desprenden sustancias volátiles [11].

Alrededor del 80% de las resinas que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del deglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y la epiclorhidrina. La unión de estos dos compuestos da origen a una resina primaria lineal con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados. Dependiendo de las propiedades de la mezcla, los pesos moleculares de la resina final



pueden ir desde pocos cientos hasta más de 50000 g.mol<sup>-1</sup>, variando las propiedades del producto final [12].

#### 2.2.2.3. Química.

Las resinas epoxi se caracterizan por contener dos o más anillos o grupos epoxi por molécula, a través de los cuales se produce la reacción de polimerización. La estructura química es:

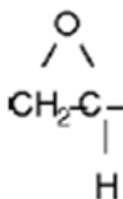


Figura 1. Medio enlace covalente disponible para enlazarse.

La mayoría de las resinas epoxídicas comerciales tienen la siguiente estructura química general.

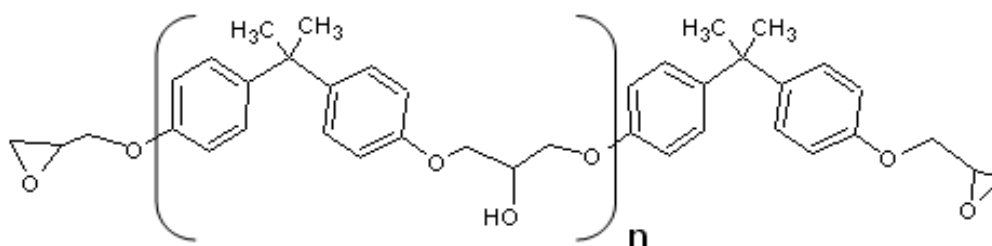


Figura 2. Resina epoxi DGEBA.

También hay otros muchos otros tipos de resinas epoxi que tienen estructuras diferentes de las que aquí se muestran.

#### 2.2.2.4. Propiedades.

Las resinas epoxi o epoxídicas, son productos, como dijimos antes, obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Por si solos son solubles y fusibles y no presentan ninguna propiedad mecánica reseñable, pero son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles e infusibles, con excelente resistencia a ácidos, bases y disolventes y con altísimas prestaciones mecánicas, de manera que se clasifican dentro de los polímeros termoestables [13].

En general, las propiedades que determinan las aplicaciones de las resinas epoxis pueden resumirse en:



- Muy buena resistencia química, debido al alto nivel de entrecruzamiento tridimensional.
- Buena adhesibilidad.
- Mecanizabilidad.
- Resistencia a temperatura hasta 180°.
- Aislante eléctrico y térmico.
- Baja concentración durante el curado.
- Pueden curarse parcialmente y almacenarse después.
- Resistencia mecánica, siendo elevada a tracción, compresión y cortadura.
- Resistencia a la humedad.
- Resistencia alta a la abrasión.
- Impermeabilidad a los gases.

#### 2.2.2.5. Aplicaciones

Dependiendo del peso molecular, las resinas epoxi pueden tener muchas aplicaciones, algunas de las cuales son:

- Recubrimientos superficiales.
- Aditivos en pintura.
- Aditivos para hormigones y elementos de construcción.
- Adhesivos estructurales para la industria aeronáutica.
- Como aislantes en aplicaciones eléctricas.
- Matrices de materiales compuestos.
- En electrónica, en circuitos impresos, encapsulación, rellenos, etc.
- Aditivos en el fraguado de cemento y masillas.

#### 2.2.3. Refuerzo: Partículas de sílice.

Los refuerzos de partículas se caracterizan por su forma, tamaño, dureza y las características de su superficie. Su bajo coste y la relativa facilidad de procesamiento del material compuesto resultante, han hecho que su uso en materiales compuestos se haya extendido, especialmente para matrices cerámicas y metálicas. Por ejemplo, en la industria del automóvil es común el empleo de compuestos de aluminio reforzados con partículas de SiC para piezas como el bloque del motor y pistones.

Un refuerzo es considerado como partícula cuando todas sus dimensiones son del mismo orden de magnitud. La forma de la partícula puede ser esférica, cúbica, en forma de lámina, o cualquier geometría regular e irregular. La eficiencia del refuerzo particulado dependerá de varios factores incluyendo el tamaño, geometría, distribución, y fracción volumétrica [14].

En general, las láminas y las fibras incrementan la resistencia del polímero y le proporcionan una buena resistencia a la penetración de la humedad, pero tienden a quedar orientadas en una dirección en particular durante el procesado o preparación del



material compuesto, lo que origina propiedades anisótropas en el material. En cambio, si las partículas son esféricas se obtienen materiales compuestos isótropos [15]. El tamaño de las partículas viene dado por un diámetro esférico equivalente, que es el diámetro de la esfera teórica que tendría el volumen de la partícula en cuestión.

Las partículas de refuerzo, normalmente, están tratadas superficialmente (generalmente con un agente de acoplamiento) para mejorar el pegado o unión con la matriz, siendo los agentes de acoplamiento más empleados los silanos.

Un tipo de refuerzo en forma de partículas, es la sílice o dióxido de silicio, uno de los más prolíficos y abundantes materiales encontrados sobre la tierra. Está compuesto por un 99,5% de dióxido de silicio y el resto son varios óxidos presentes en muy pequeñas cantidades. Tiene una gran importancia en el campo de la tecnología, ya que se puede aplicar en las comunicaciones vía fibra óptica, en la industria eléctrica como semiconductores, en microelectrónica, y su principal uso es para el almacenamiento de desechos nucleares.

Como material de refuerzo suele estar disponible en tres formas diferentes llamadas cuarzo o sílice cristalina, sílice vidriosa o amorfa y sílice diatomea. El cuarzo es sabido que actúa como un material de refuerzo en varios polímeros, particularmente cuando su superficie ha sido tratada con el silano apropiado. Gracias a su facilidad de adhesión, si se usa dicho agente de acoplamiento silano, las partículas de sílice son altamente empleadas en polímeros termoestables como las resinas epoxi o poliéster. El mayor inconveniente para los refuerzos de sílice es su muy elevada dureza. Sin embargo, es un buen relleno para aplicaciones eléctricas.

#### **2.2.4. Recubrimientos en los refuerzos: Agentes de acoplamiento.**

Los materiales compuestos con partículas presentan mejores propiedades mecánicas respecto a determinadas aplicaciones que las que tendrías sus constituyentes individuales, debido a que la matriz y las partículas interaccionan y redistribuyen tensiones. La capacidad de estos dos constituyentes para intercambiar tensiones depende de la efectividad del pegado entre ellos. Es este pegado interfacial el que permite que los esfuerzos sean transmitidos a los refuerzos dispersados en la matriz. El pegado se produce tradicionalmente por humedecimiento del refuerzo por la matriz cuando ésta se encuentra en estado viscoso o fundido. Los refuerzos de los materiales compuestos polímero-matriz son frecuentemente tratados con agentes de acoplamiento para lograr compatibilidad con resinas específicas. Los agentes de acoplamiento se utilizan en pequeña proporción, pero sus efectos pueden ser sustanciales [16].

Aunque muchos plásticos se refuerzan con partículas, la permanencia de las propiedades mecánicas del material compuesto, especialmente su resistencia a la degradación bajo condiciones adversas, depende fuertemente del comportamiento de la unión entre las partículas y la matriz. Como la sílice es un material polar, siente una fuerte atracción hacia el agua. Las partículas de sílice desprotegidas serán revestidas con un número de capas de moléculas de agua, lo cual tendrá un efecto negativo en la unión



entre las partículas y la resina que constituye la matriz [17]. La unión es realizada por los revestimientos de las partículas con un agente de acoplamiento para de este modo promover una mayor adhesión entre los dos materiales [18]. Los agentes de acoplamiento más usados son los silanos, razón por la cual usaremos un tipo de silano en este trabajo.

### **2.2.5. Interfase Matriz-Refuerzo.**

La estructura y las propiedades de la interfase matriz-refuerzo juegan un papel importante en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos poliméricos reforzados con partículas. En particular, las grandes diferencias entre las propiedades elásticas de la matriz y el refuerzo deben estar comunicadas a través de la interfase o, en otras palabras, que los esfuerzos que actúan sobre la matriz se transmiten al refuerzo a través de dicha interfase.

Por ello, el conocimiento de las propiedades reales de la interfase es fundamental para la correcta comprensión de las propiedades del material compuesto. Así, por ejemplo, la interfase es un factor dominante en propiedades como la tenacidad a fractura de los materiales compuestos y en su respuesta a los ambientes húmedos y corrosivos. Los materiales compuestos con interfases débiles tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas pero una alta deformación hasta la rotura, mientras que los materiales con una interfase fuerte presentan una resistencia y rigidez altas pero con un alto grado de fragilidad. El efecto está relacionado con la facilidad de desunión y desprendimiento del refuerzo de la matriz durante la propagación de la rotura.

Esta unión entre la matriz y el refuerzo depende de la ordenación atómica, propiedades químicas del refuerzo, conformación molecular de la matriz y constitución química de la misma. De esto se deduce que la interfase es específica para cada sistema matriz-refuerzo.

### **2.2.6. Caracterización de la interfase: Métodos y técnicas.**

El estudio de la interfase en materiales compuestos es más difícil que el estudio de polímeros lineales y las investigaciones llevadas a cabo en este campo se han apoyado en las pocas técnicas disponibles. Por ejemplo, la reflectividad de neutrones, se ha usado para estudiar la difusión de polímeros inmersos en una red entrecruzada y la absorción de agua en la interfase polímero/silicona [16]. La espectroscopía vibracional de frecuencia es una técnica *in situ*, que permite estudiar interfases sólido/líquido con una mayor capacidad que la técnica anterior en cuanto al análisis de la interfase. Por otro lado, una variedad de técnicas destructivas, tales como, la espectroscopía de fotoelectrón de Rayos X [18] y la espectrometría de masas, han sido potencialmente utilizadas para obtener el perfil detallado de los cambios químicos desde la superficie del polímero hacia la región interfacial. También se han empleado varias técnicas microscópicas para estudiar interfases en muestras seccionadas transversalmente, pero estas técnicas son destructivas y la preparación de la muestra puede resultar complicada [18].



Las técnicas basadas en métodos espectroscópicos (infrarrojo, infrarrojo cercano y fluorescencia) también han sido aplicadas al conocimiento in situ de la interfase de polímeros. Su principal ventaja es que pueden ponerse en práctica mediante el guiado de la radiación bajo una fibra óptica.

Otro método alternativo para estudiar la presencia y las características de las interfases, en los materiales compuestos basados en resina epoxi reforzados con distintos tipos de partículas, ha sido el análisis micro-térmico conocido como microcalorimetría (micro TA). Esta técnica que combina las ventajas del análisis térmico y de la microscopía (resolución espacial), consiste en colocar una punta de un microscopio de fuerza atómica en el material compuesto, para realizar el seguimiento de las variaciones de las características térmicas de la interfase en función de la posición de ésta, respecto al centro de las partículas [19].

Mencionando una a una las diferentes técnicas para la caracterización de la interfase tenemos las siguientes:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- Espectroscopía de fluorescencia.
- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Análisis termogravimétrico (TGA).
- Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA).

## **2.3. Espectroscopía de Fluorescencia.**

### **2.3.1. Introducción a la fluorescencia.**

La fluorescencia es un fenómeno de luminiscencia que ocurre después de excitar electrónicamente una especie química. Sólo emiten fluorescencia las moléculas con un grupo fluorescente o fluoróforo.

En el estado fundamental, el de menos energía para la molécula, los electrones se encuentran ordenados en ciertos orbitales moleculares de energía. En cambio, cuando el fluoróforo absorbe un fotón de una energía determinada cambia la distribución de los electrones, pasando a un estado excitado de mayor energía. Este estado es inestable y al retornar a su estado inicial, puede disipar energía de excitación mediante dos procesos de desactivación: procesos radiativos y no radiativos [20,21].

Los procesos radiativos implican emisión de luz (fluorescencia y fosforescencia), mientras que en los no radiativos la energía se disipa en forma de calor.

Los fenómenos de absorción y emisión de luz han sido ampliamente estudiados y se pueden ilustrar fácilmente en el diagrama de energías propuesto por Jablonski, que se ilustra en el siguiente apartado.





### 2.3.2. Tipos de transiciones electrónicas.

Una transición electrónica consiste en la evolución de un electrón de un orbital de una molécula en estado de no excitación a un orbital libre mediante la absorción de un fotón. En este caso se dice que la molécula se encuentra en estado de excitación.

La absorción de un fotón de la energía adecuada puede hacer que un electrón ascienda de un orbital enlazante  $\pi$  a un orbital antienlazante  $\pi^*$ . Aunque el ascenso de un orbital  $\sigma$  a un  $\sigma^*$  es posible, la energía necesaria para ello es mucho mayor, por lo que no será considerada de aquí en adelante.

Una molécula puede también poseer electrones no enlazantes situados en heteroátomos. El correspondiente orbital molecular se denomina orbital n. Estos electrones situados en los orbitales n pueden ascender, si son excitados por un fotón, a un orbital antienlazante  $\pi^*$ .

La energía necesaria para las transiciones entre los distintos orbitales sigue la siguiente norma:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

En el diagrama de Perrin-Jablonski (figura 3) se pueden observar las diferentes transiciones electrónicas posibles. Existen dos tipos de estados electrónicos, los singletes ( $S_0, S_1, S_2, \dots$ ) y los tripletes ( $T_1, T_2, \dots$ ) y cada uno de ellos tiene asociados diferentes niveles vibracionales.

Cabe destacar que el proceso de absorción es muy rápido comparado con el resto de procesos.

Las líneas verticales correspondientes a la absorción parten del estado fundamental ( $S_0$ ), ya que la mayor parte de las moléculas se encuentran en este nivel a temperatura ambiente. El proceso de absorción puede llevar una molécula a cualquiera de los estados vibracionales de  $S_1, S_2, \dots$  [22]

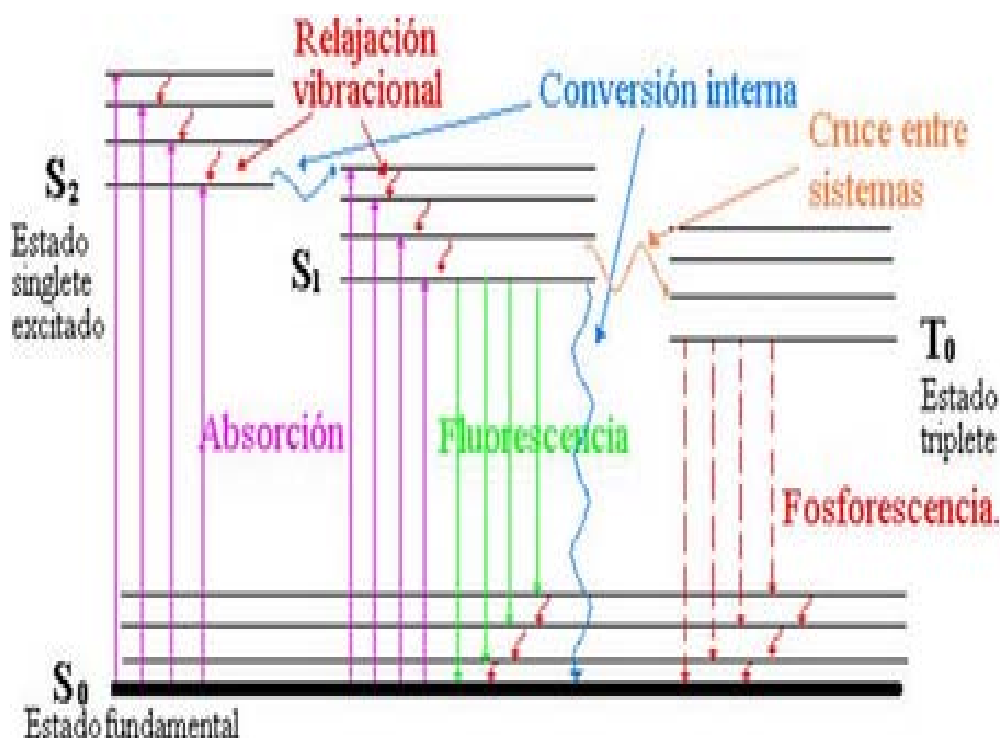


Figura 3. Diagrama de Perrin-Jablonski.

#### 2.3.2.1 Conversión interna.

Se trata de una conversión no radiativa entre dos estados electrónicos con la misma multiplicidad y cuyo tiempo característico es de  $10^{-11}$  -  $10^{-9}$  s. A este proceso suele seguir una relajación vibracional hasta el menor nivel vibracional dentro del estado electrónico.

Cuando una molécula es excitada a un nivel vibracional mayor que el menor nivel de un estado electrónico, la relajación vibracional hace que dicha molécula alcance el menor nivel vibracional.

Esta relajación vibracional puede darse entre cualquier estado electrónico; sin embargo, la diferencia de energía entre los estados  $S_1$  y  $S_0$  es mucho mayor que en los estados electrónicos superiores, por lo que no es tan común como en estos.

Como veremos más adelante la relajación vibracional de  $S_1$  a  $S_0$  compite con procesos como la fluorescencia y la fosforescencia ( $10^{-12}$  -  $10^{-10}$  s).



#### 2.3.2.2. Cruce entre sistemas y procesos subsiguientes.

Este tipo de transición electrónica ocurre entre los estados  $S_1$  y  $T_1$  de las moléculas.

##### 2.3.2.2.1. Cruce entre sistemas.

Es una transición no radiativa que se produce entre dos niveles vibracionales con la misma energía pertenecientes a estados electrónicos con diferentes multiplicidades.

El cruce entre sistemas puede ser un proceso lo suficientemente rápido como para competir con la fluorescencia o la conversión interna ( $10^{-9}$  -  $10^{-7}$  s).

La probabilidad de que ocurra este fenómeno depende de los estados singlete y triplete de la molécula. Si dicha molécula tiene orbital  $n$  y  $\pi^*$ , el cruce entre sistemas ocurre con mayor frecuencia.

##### 2.3.2.2.2. Fosforescencia.

En altas temperaturas la conversión interna es mucho más rápida que la fosforescencia y ésta no se produce; sin embargo, a bajas temperaturas o en medios rígidos, la fosforescencia puede competir con la conversión interna.

La fosforescencia es un proceso muy lento, puede ser del orden de segundos, minutos o incluso mayor.

El espectro de este proceso se encuentra desplazado hacia mayores longitudes de onda, ya que la energía del menor estado vibracional de  $T_1$  es menor que la de  $S_1$ .

##### 2.3.2.2.3. Transiciones triplete-triplete.

Si una molécula se encuentra en el estado  $T_1$ , puede absorber otro fotón a diferente longitud de onda y evolucionar al estado  $T_2$ . [22]

#### 2.3.3. Fundamentos de espectroscopía de fluorescencia.

La emisión de fotones acompañando el paso del nivel vibracional  $S_1$  al  $S_0$  es un proceso espontáneo que se denomina fluorescencia.

El espectro de absorción y de emisión de fluorescencia son simétricos, este último se encuentra desplazado hacia longitudes de onda superiores. Esto se debe a la relajación vibracional y consecuente pérdida de energía.

Podría parecer que el espectro de fluorescencia debería encontrarse desplazado en su totalidad hacia longitudes de onda mayores, sin embargo puede comprobarse que

parte de éste solapa con el espectro de absorción (figura 4). Este defecto de energía que, en principio, pudiera resultar contradictorio se debe a que no todas las moléculas se encuentran en el estado vibracional más bajo del estado fundamental.

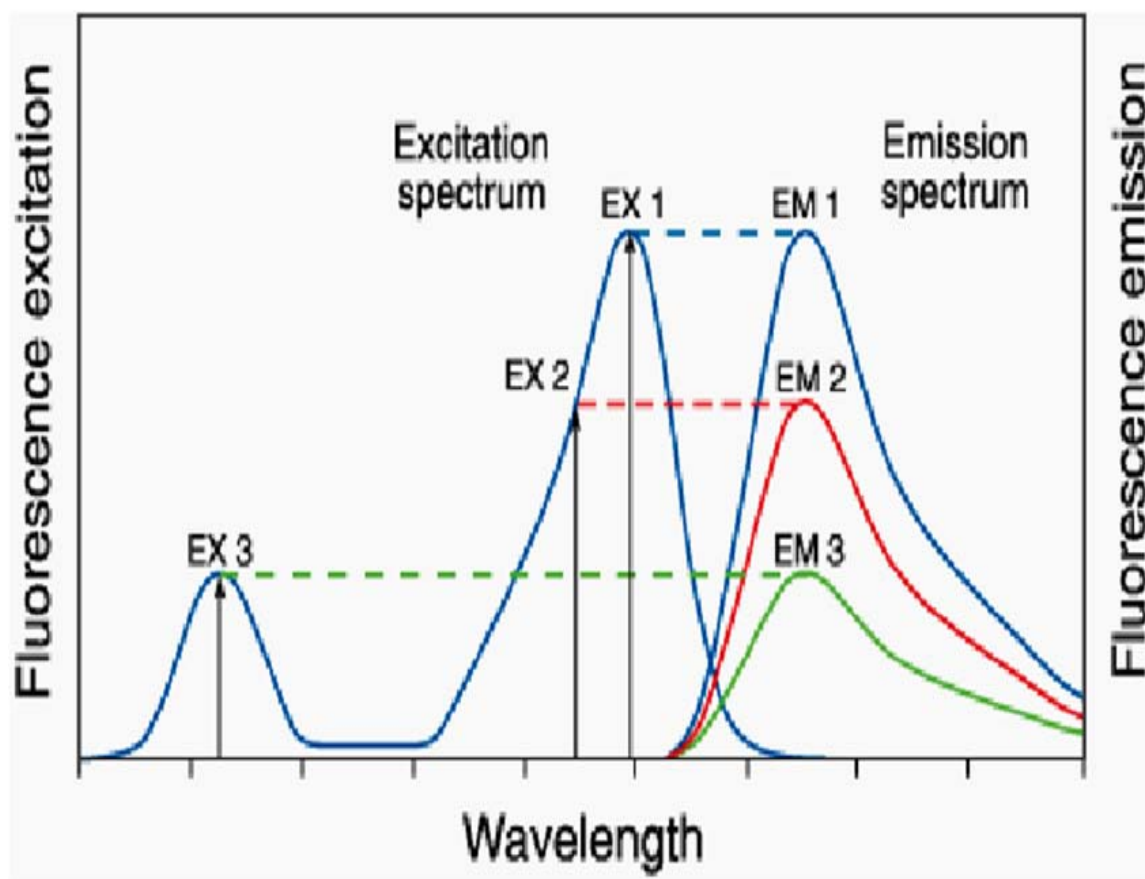


Figura 4. Espectros de emisión y excitación.

La emisión de fotones en la fluorescencia es un proceso tan rápido como el de absorción ( $10^{-10}$  -  $10^{-7}$  s) pero las moléculas permanecen un corto periodo de tiempo en el estado S1 antes de realizar una transición electrónica.

La fluorescencia es muy sensible a los microentornos, efectos como la polaridad, rigidez, viscosidad o acidez del medio tienen gran influencia en ésta.

Las técnicas de fluorescencia han sido utilizadas en sistemas biológicos; sin embargo, en las dos últimas décadas, estas técnicas han comenzado a utilizarse como herramientas para las investigaciones en materiales: polímeros. El principal beneficio de esta técnica es la múltiple interacción que puede ocurrir entre los estados excitados y su entorno. Utilizando una sonda y procedimiento de inserción en el sistema adecuados (libre o unida covalentemente) se pueden abordar diferentes temas de investigación:

miscibilidad de polímeros, dinámica conformacional en solución, difusión en polímeros, caracterización superficial, procesos de relajación en polímeros y monitorización de reacciones de polimerización. Debido a la alta sensibilidad de la fluorescencia, es necesaria muy poca cantidad del cromóforo y, por tanto, se espera que no perturbe al sistema.

La duración del tiempo en que las moléculas fluorescentes permanecen en el estado excitado proporciona una oportunidad para interacciones con otras moléculas de su entorno más cercano.

La espectroscopía de fluorescencia analiza la fluorescencia de una muestra. Este método, se basa en el uso de un haz de luz que excita los electrones de las moléculas y estimula la emisión de luz. Para este proyecto, se ha utilizado el método de fluorescencia. Consiste en iluminar la muestra con un haz de luz de forma continua y registrar a la par la intensidad de emisión.

El fenómeno de la fluorescencia se representa por espectros de emisión y excitación. Ambos se representan como la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la longitud de onda (nm) o el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). En la figura 5, se muestra como resultarán los espectros de emisión y excitación de una muestra cualquiera. Podemos observar como el espectro de emisión está desplazado respecto al de absorción, es decir, se produce una pérdida de energía de la emisión respecto a la absorción. A este fenómeno se le denomina desplazamiento de Stokes [23].

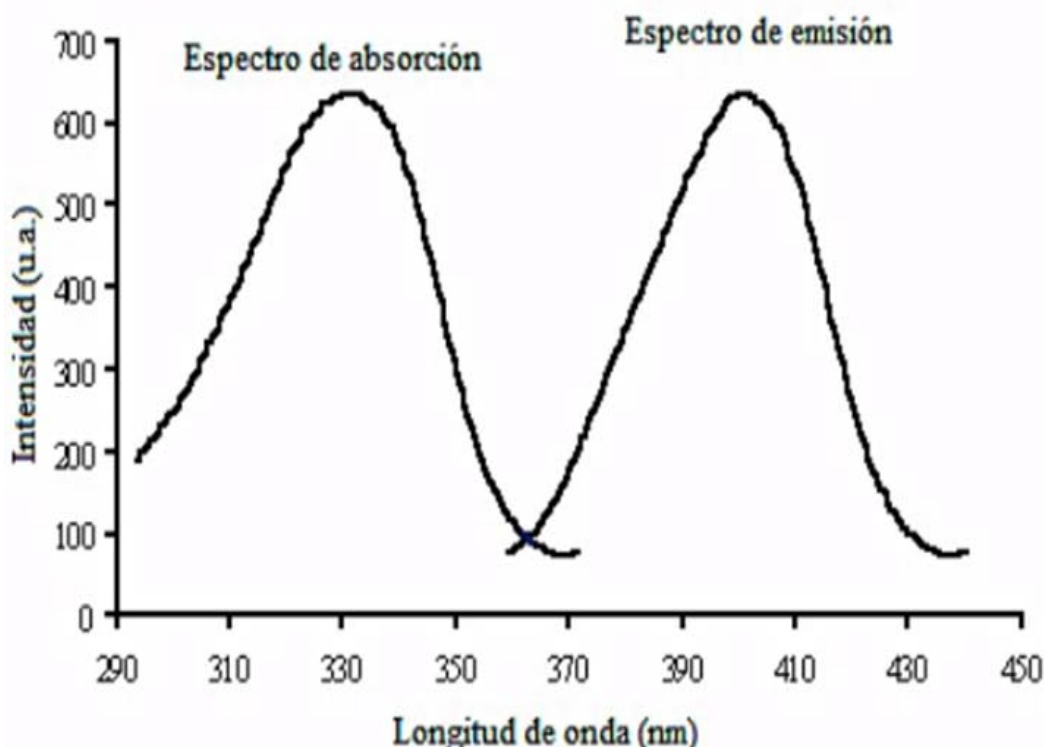


Figura 5. Desplazamiento de Stokes: ejemplos de espectros de absorción y emisión.



Los espectros de emisión muestran la distribución de la variación de la intensidad de emisión en función de la longitud de onda. La longitud de onda a la que emite un fluoróforo depende de la diferencia de energías entre el estado de inicio ( $S_{1,0}$ ) y el nivel vibracional del estado fundamental que se alcanza tras perder la excitación ( $S_{0,n}$ ).

Los espectros de excitación muestran la dependencia de la intensidad de emisión medida para una emisión constante en función de la longitud de onda de excitación. La longitud de onda a la que un fluoróforo es capaz de excitarse depende de la diferencia de energías entre el estado fundamental y el estado excitado que alcanza tras la excitación antes de que ocurran los procesos de conversión interna. Generalmente, no se presentan bandas de excitación únicas, sino dos o más bandas cuya procedencia se debe a la absorción desde el estado fundamental hasta el segundo estado excitado ( $S_2$ ) o a la absorción desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado ( $S_1$ ) [24].

A partir del estudio e interpretación de los espectros de fluorescencia podemos conseguir información sobre cambios en el entorno del material gracias al comportamiento del grupo fluorescente [25].

### **2.3.4. Instrumentación: Fluorímetro.**

Un fluorímetro o espectrofluorímetro es un instrumento que utiliza las propiedades fluorescentes de ciertas partículas para conocer la concentración de las mismas en una muestra.

El fluorímetro permite excitar una muestra a una longitud de onda determinada para posteriormente recoger la emisión de fluorescencia a una cierta longitud de onda o todo un espectro. Existen diversas fuentes de excitación como el láser, las lámparas de vapor de mercurio, fotodiodos... En nuestro caso se utilizará una lámpara de xenón que tiene un espectro de emisión continuo y de intensidad constante entre 300 y 800 nm.

Los fluorímetros utilizan luz de alta densidad para poder bombardear con el mayor número de fotones posible para poder excitar el mayor número de moléculas al mismo tiempo.

La luz pasa por un filtro o monocromador que permite seleccionar la longitud de onda que más interese.

Posteriormente, la luz pasa por la muestra, por un segundo monocromador, que nos permitirá seleccionar la longitud de onda o el espectro que nos interesa obtener, y será recogida por un fotomultiplicador, un fotodiodo o un CCD.

La intensidad de los valores de fluorescencia recogidos en el fluorímetro depende de la concentración de fluoróforo en la muestra a bajas concentraciones. Sin embargo, para altas concentraciones los fluoróforos comienzan a reaccionar y a formar compuestos no fluorescentes, por lo que los valores de intensidad recogidos comienzan a disminuir. [22]



#### 2.3.4.1. Esquema de un fluorímetro

A continuación se detallan las partes de que consta un fluorímetro.

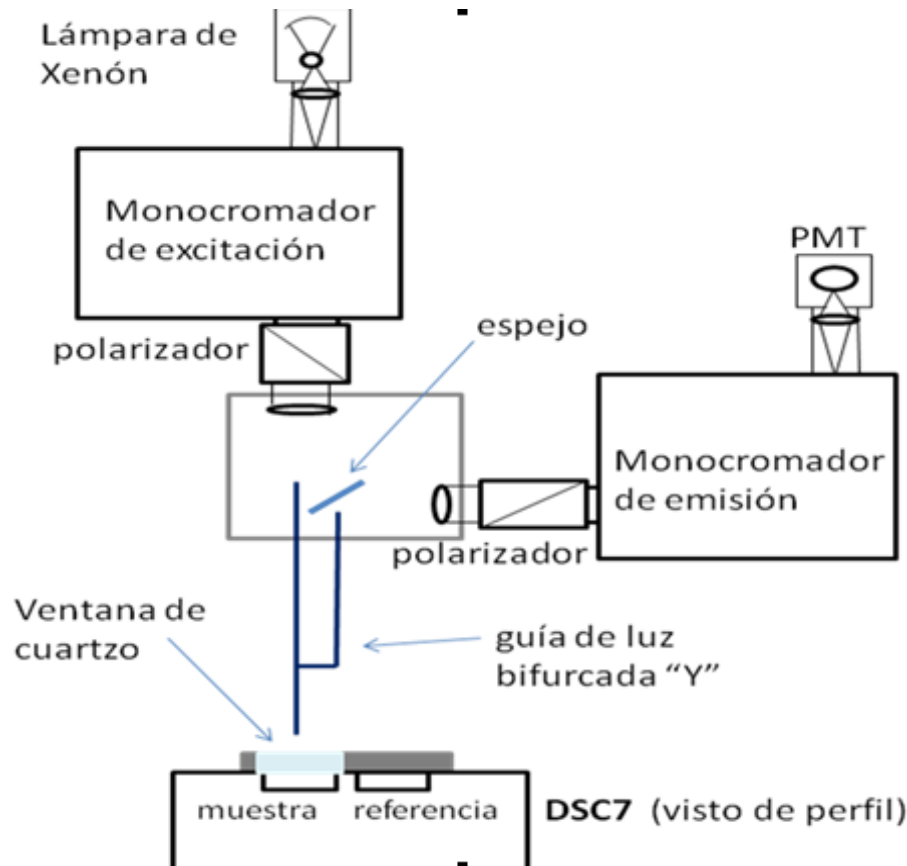


Figura 6. Esquema de un fluorímetro

a) *Fuente de radiación:* La fuente debe generar un haz de radiación con potencia suficiente para que se detecte y se mida con facilidad. La lámpara más utilizada es la de arco de Xenón por su respuesta regular en amplio rango de longitudes de onda. Requiere una potencia elevada capaz de producir de 15 a 20V y corrientes continuas de 5 a 20A. El espectro de una lámpara de Xenón es continuo desde aproximadamente 300 a 1300nm

b) *Monocromadores:* El objetivo del monocromador es producir un haz de radiación de gran pureza espectral y permitir variar de forma continua y en un amplio intervalo la longitud de onda de radiación. Los componentes básicos son una rendija de entrada que selecciona un haz de luz policromática entrante, un elemento dispersante que separa la radiación en sus longitudes de onda individuales y una rendija de salida que aísla la banda espectral deseada.

c) *Fotomultiplicador:* Sirve para amplificar la señal fluorescente. Los tubos fotomultiplicadores son empleados como detectores. Convierten la señal



luminosa de cada rango o punto en el que el monocromador divide el espectro a estudiar, en una señal eléctrica fácilmente cuantificable.

*d) Cámara de la muestra:* La muestra se coloca en el horno que es el encargado de aumentar la temperatura en las transiciones térmicas mientras se excita la muestra a través de la fibra óptica. [27]

#### 2.3.4.2. Consideraciones de uso

Antes de utilizar un fluorímetro se debe asegurar minimizar las fuentes de luz exteriores, ya que estas pueden variar el resultado de intensidad de fluorescencia. Para ello, se apagarán las luces de la sala y se cubrirá la muestra con un objeto opaco.

A continuación se debe regular el paso óptico del fluorímetro, esto se consigue variando la apertura de las rendijas de excitación y emisión entre los diferentes elementos que componen el mismo, dejando así mayor o menor apertura de paso. Durante la realización del experimento y la toma de datos la apertura fue siempre la misma, seis vueltas equivalente a 3nm.

Se sabe que el valor de intensidad que mide el fluorímetro no es absoluto sino relativo, es decir, depende de numerosos factores externos tales como la humedad relativa, la potencia de emisión de la lámpara, la distancia del filme al sensor... [22]

#### 2.3.5. Sondas y marcadores fluorescentes.

El objetivo del empleo de sondas y marcadores fluorescentes en un material compuesto es que los cambios físicos y químicos que se produzcan en el sistema se vean reflejados en cambios en su respuesta luminiscente. Por ello, es necesario conocer información de la molécula fluorescente y las posibles perturbaciones inducidas en el sistema a estudiar antes de interpretar los resultados obtenidos.

A continuación, se muestran algunas ventajas sobre el uso de sondas o marcadores fluorescentes:

- La elevada sensibilidad de las sondas o marcadores permite emplear concentraciones muy bajas de fluoróforo. Por este motivo, las propiedades del material estudiado no varían de forma significativa con la introducción de la molécula fluorescente.
- Poseen una gran sensibilidad a cambios en su entorno, por lo que los podemos utilizar para estudiar la evolución de reacciones químicas, accesibilidad de moléculas pequeñas como disolventes, etc.
- Proporcionan información local (polaridad, rigidez, viscosidad etc) y por ello, se pueden emplear para obtener información del lugar donde se encuentre ubicado el fluoróforo, por ejemplo, interfaces en un material compuesto.
- Permite el seguimiento de reacciones de una forma no destructiva.





Una de las características de la sonda fluorescente es que al no estar anclada, tiene mayor capacidad de movimiento que el marcador. También, podemos encontrar sistemas donde la sonda no esté uniformemente distribuida y, por tanto, no se obtengan los resultados esperados [26].

El marcador fluorescente que hemos utilizado para todas las muestras es el dansilo (DNS), cuyas características y propiedades describiremos más adelante.

### 2.3.6. Parámetros fotofísicos de fluorescencia.

Los parámetros fotofísicos que se van a estudiar en este trabajo son la intensidad integrada de fluorescencia ( $I_{int}$ ) y el primer momento asociado a la banda de emisión fluorescente en número de ondas. No obstante, dejamos constancia de otros parámetros fotofísicos que son necesarios conocer para la interpretación de los resultados:

- La longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda.
- El rendimiento cuántico de la fluorescencia, expresado generalmente como intensidad de fluorescencia.
- El tiempo de vida.
- La polarización de la fluorescencia.
- La anchura a media altura, que es la anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima.
- Relaciones de intensidades a dos valores de longitud de onda del espectro de emisión.
- La intensidad integrada, definida como el área bajo la curva del espectro, expresada en la ecuación.
- El primer momento de la banda de emisión, que representa la energía promedio de la emisión global de la molécula fluorescente empleada, y se expresa en la ecuación.

Definimos las ecuaciones correspondientes a los parámetros fotofísicos que se van a utilizar en este trabajo:

- La intensidad integrada se define como el área bajo el espectro de emisión, que vendría dado por:

$$I_{int} = \sum I(v_i) \quad (\text{Ecuación 1})$$

- El primer momento o el promedio del número de ondas de la banda de emisión al considerarla como una distribución de intensidades se puede obtener a partir de la relación:

$$\langle v \rangle = \frac{\sum I(v_i) v_i}{\sum I(v_i)} \quad (\text{Ecuación 2})$$



### **2.3.7. Aplicaciones de la fluorescencia en materiales.**

Existen muchos compuestos naturales y sintéticos que exhiben fluorescencia, y tienen un sin número de aplicaciones prácticas, desde la simple decoración fluorescente hasta aplicaciones en química analítica. En la naturaleza hay múltiples ejemplos de organismos que utilizan la fluorescencia y en especial la quimioluminiscencia para atraer alimento o pareja, o bien para espantar a los depredadores. Existen diferentes campos en los que se aplica la fluorescencia:

- Iluminación.

El común tubo fluorescente depende de la fluorescencia. Dentro del tubo de vidrio hay un vacío parcial y una pequeña cantidad de mercurio. Una descarga eléctrica en el tubo causa que los átomos de mercurio emitan luz. La luz emitida se encuentra en el rango ultravioleta (UV), y es por lo tanto invisible para nuestros ojos; pero el tubo se encuentra revestido con una capa de un material fluorescente llamado fósforo, el cual absorbe la luz ultravioleta y la reemite en el espectro visible. La iluminación fluorescente es energéticamente mucho más eficiente que la tecnología incandescente, pero el espectro producido puede hacer que ciertos colores no parezcan naturales, esto es así porque el espectro de emisión no es continuo, sino que se encuentra formado por un limitado número de longitudes de onda (líneas de emisión).

A mediados de los años 90, ya era tecnología común el LED de luz blanca, este tipo de LED funciona a través de un proceso similar. Típicamente, en estos dispositivos el semiconductor emisor produce luz en la parte azul del espectro, la cual choca con un compuesto fluorescente depositado en el chip; y este fluorescente emite en la región verde y roja del espectro. La combinación de la luz azul que pasa a través del fluorescente y la luz emitida por el mismo produce una luz casi blanca.

La lámpara fluorescente compacta (CFL) funciona de la misma forma que cualquier tubo fluorescente típica y con ventajas. Es utilizada para reemplazar lámparas incandescentes en muchas aplicaciones. Producen un cuarto del calor por lumen emitido que los bombillos incandescentes y duran hasta cinco veces más. Estas lámparas contienen mercurio y deben ser manejadas y dispuestas con cuidado. Las desventajas de que estas lámparas tengan un balastro es que no encajan adecuadamente en todos los aparatos de luz. Todas las lámparas fluorescentes tienen un retraso significativo al momento de ser encendidas comparadas con las lámparas incandescentes, una desventaja en algunas aplicaciones.



*Figura 7. Pintura y plástico fluorescentes iluminados por luz ultravioleta.*

- Química analítica.

La fluorescencia puede ser detectada con un monocromador para encontrar emisiones típicas de compuestos presentes en una cromatografía líquida de alta eficacia. Además, permite visualizar las manchas producidas por una TLC si los compuestos o los reactivos de reveladores son fluorescentes.

La fluorescencia es más efectiva cuando hay una gran proporción de átomos en los niveles bajos de energía en una distribución de Boltzmann. Existe entonces una mayor probabilidad que los átomos con energía baja sean excitados y liberen a su vez fotones, permitiendo así un análisis más eficiente.

- Bioquímica y medicina.

Las biomoléculas pueden marcarse con un grupo químico fluorescente mediante una reacción química simple, lo cual permite una detección sensible y cuantitativa de la molécula. Algunos ejemplos:

- La microscopía de fluorescencia de tejidos, células o estructuras subcelulares se consigue marcando el anticuerpo con un fluorocromo y permitiendo que aquél encuentre su antígeno correspondiente presente en la muestra.
- Inmunología: los sitios de unión de un anticuerpo a un espécimen microscópico por ejemplo, pueden ser vistos, e incluso cuantificados, empleando la fluorescencia si se le ha unido previamente un grupo químico fluorescente al anticuerpo específico.



- Gemología, mineralogía, geología y ciencias forenses.

Las gemas, los minerales, las fibras y muchos otros materiales que pueden ser encontrados en medicina forense, pueden tener una fluorescencia distintiva o pueden fluorecer diferente bajo luz ultravioleta de onda corta, de onda larga, o rayos X: muchos tipos de calcita y ámbar presentarán fluorescencia bajo luz ultravioleta de onda corta. Los rubíes, las esmeraldas y el diamante Hope exhiben fluorescencia roja bajo luz UV de onda corta; los diamantes también emiten luz bajo rayos X.

El petróleo emite fluorescencia en un rango de colores, desde el marrón mate para aceites pesados y alquitrán hasta el amarillento y blanco azulado para los aceites muy livianos y condensados. Este fenómeno es usado en perforaciones hechas para la exploración de petróleo permitiendo identificar pequeñas cantidades de crudo en las perforaciones y en los poros de las muestras.

- Líquidos orgánicos.

Los líquidos orgánicos, como la mezcla de benceno o tolueno, emiten fluorescencia bajo la acción de radiación UV o rayos gamma. Los tiempos de decaimiento de esta fluorescencia se encuentran en el orden de los nanosegundos ya que la duración de la luz depende del tiempo de vida de los estados excitados del material fluorescente, en este caso antraceno [28].



## **2.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

### **2.4.1. Descripción del equipo.**

La calorimetría de barrido diferencial (del inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. La DSC es utilizada ampliamente en la industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros.

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o frente a tiempo. Los efectos térmicos de las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser representadas de dos maneras diferentes: como picos positivos o como picos negativos, dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada.

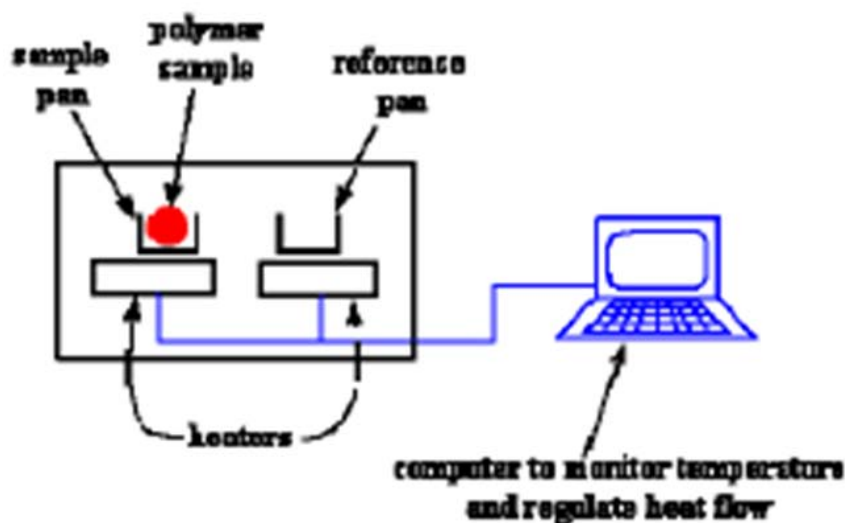


Figura 8. Esquema de un aparato DSC.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) usa un sistema que mide la energía absorbida o liberada por una muestra, a partir del flujo calorífico diferencial necesario para mantener la muestra, motivo del estudio, y otra de referencia, inerte, a la misma temperatura. Este sistema se denomina principio de balance nulo de temperatura. Dicho sistema está dividido en dos bucles diferentes, estos bucles de control se muestran en la figura 9.

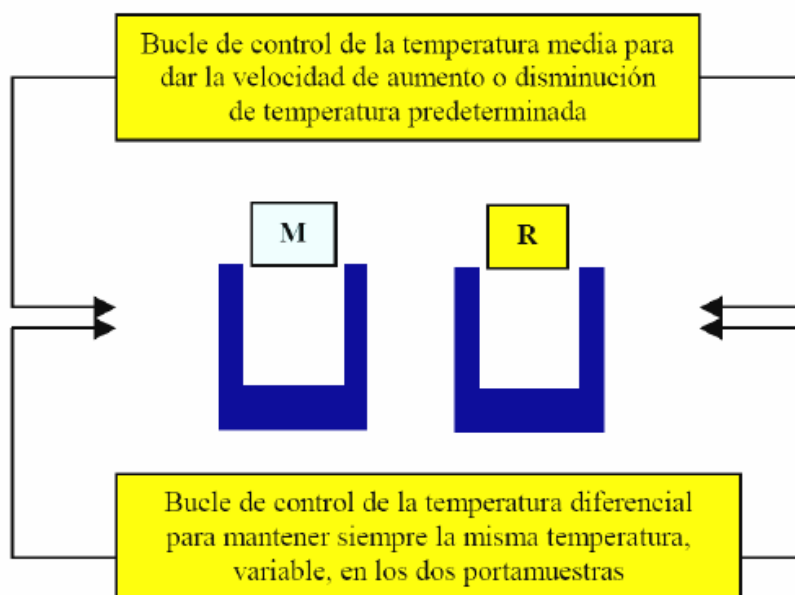


Figura 9. Bucles de control del DSC



Uno de estos bucles controla la temperatura media, de modo que las temperaturas de la muestra y de la referencia aumentan a una velocidad programada, que es registrada. El segundo bucle tiene como misión asegurar que, si se produce una diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia debido a una reacción endotérmica o exotérmica en la muestra, se modifique la potencia de entrada a fin de anular esa diferencia. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales, mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la potencia diferencial,  $dH/dt$ , obteniéndose una curva de potencia calorífica frente al tiempo o temperatura.

La diferencia de temperatura se considera proporcional al flujo de calor, que a su vez está relacionada con el grado de curado del material

Una vez se sabe la entalpía total del proceso se puede calcular el grado de curado para un determinado instante de tiempo. La conversión de la resina aumenta a medida que pasa el tiempo hasta que se alcanza un máximo que variará en función de las sustancias o partículas que se añadan a la mezcla base de resina endurecedor [29,30].

#### **2.4.2. Descripción del DSC.**

La principal característica del DSC es que se trata de un calorímetro de compensación basado en el principio de balance nulo, antes mencionado. La potencia se registra frente al tiempo o frente a la temperatura cuya variación temporal puede ser seleccionada por el ordenador mediante un programa de temperaturas crecientes.

Acoplado al calorímetro, está un ordenador Perkin que controla el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través de un trazador de gráficos.

Para las evaluaciones fue necesario proveer al calorímetro de un circuito de nitrógeno, como gas de purga, cuya finalidad es mantener seca tanto la atmósfera que rodea al calorímetro como su interior, lo que nos permite una mejor estabilización de la temperatura de comienzo.

El DSC, utiliza dos portamuestras que contienen uno la muestra de estudio y el otro la muestra de referencia. Ambos portamuestras tienen menos de un centímetro de diámetro y están fabricados de una aleación de platino-iridio. Cada uno de ellos funciona como un calorímetro individual con su sensor de temperatura, que consiste en un termómetro de resistencia de platino, y un suministrador de calor que no es más que una resistencia de hilos también de platino. Todo esto está montado sobre un bloque que actúa de termostato (figura 10).

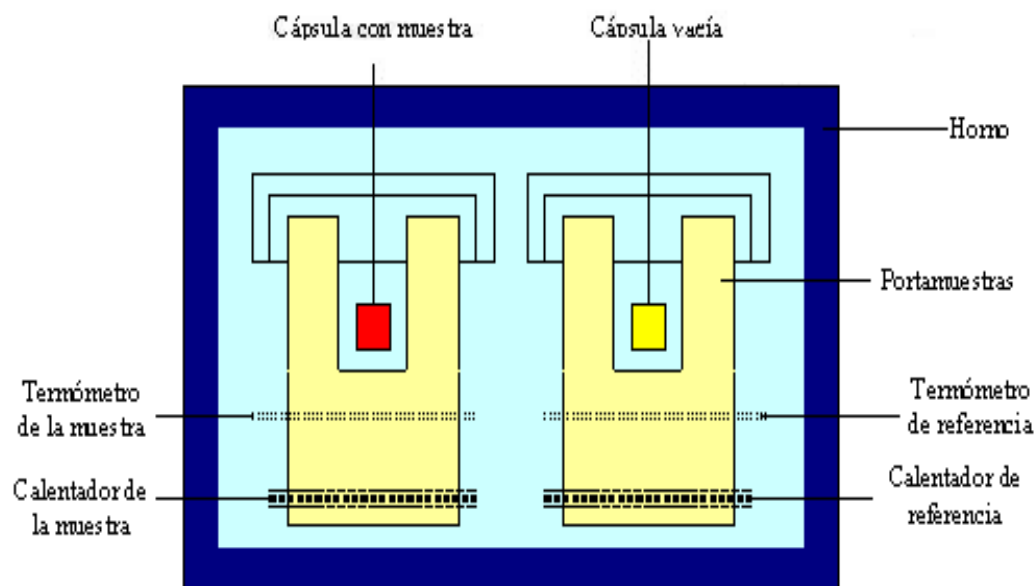


Figura 10. Diagrama esquemático del calorímetro.

En cada uno de los portamuestras tanto la cápsula, como el termómetro y el calentador están separados por finas capas de aislante eléctrico para que el material localizado entre la muestra y el termómetro ofrezca poca resistencia al flujo de calor y la masa total del portamuestras sea la mínima posible (figura 11).

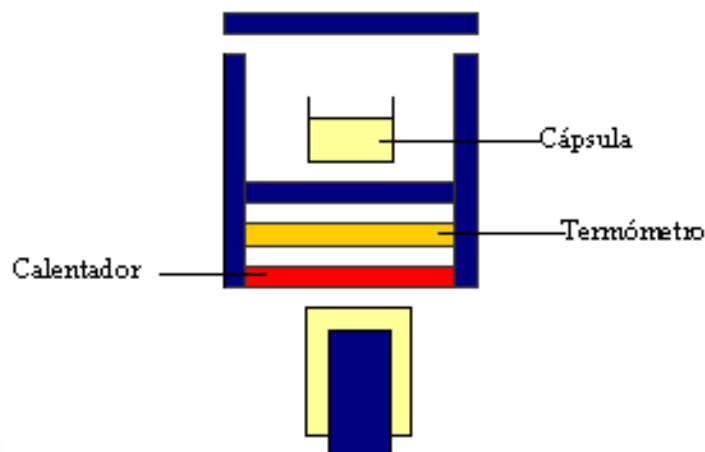


Figura 11. Esquema de la estructura del portamuestras.

El aparato mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura suministrando distintas cantidades de calor al calorímetro que contiene la muestra estudiada y la muestra de referencia. La diferencia de potencias necesaria para mantener estas condiciones isotermas se registran como función de la temperatura o del tiempo. Para conseguir este fin, el instrumento consta de dos bucles de control.





Al mismo tiempo se registra una señal proporcional a la potencia del diferencial,  $dH/dt$ , obteniéndose una curva de potencia frente al tiempo o temperatura. El área encerrada por la curva es directamente proporcional a la energía absorbida o liberada en el proceso [30].

#### **2.4.3. Tipos de ensayos con el DSC.**

Existen dos posibles tipos de ensayo a realizar mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido:

1. Ensayos dinámicos: La muestra se somete a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante. Se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.
2. Ensayos isotermos: Se calienta inicialmente la muestra hasta una temperatura que se mantiene constante durante el resto del ensayo. Se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo.

#### **2.4.4. Aplicaciones del DSC.**

La calorimetría de barrido diferencial puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización, así como temperaturas de transiciones vítreas ( $T_g$ ). La DSC puede ser también utilizada para estudiar la oxidación, así como otras reacciones químicas.

La DSC es de utilización frecuente en las industrias farmacéuticas y de polímeros. Para el estudio de los polímeros, la DSC es una herramienta muy utilizada en el análisis de procesos de curado, que permite el ajuste fino de propiedades poliméricas. El entrecruzamiento de moléculas poliméricas que tiene lugar en el proceso de curado es exotérmico y da lugar a un pico positivo en la curva DSC que usualmente aparece sucesivamente a la transición vítrea.

En la industria farmacéutica es necesario disponer de fármacos bien caracterizados con el fin de definir parámetros de procesado a efectos de dosificación clínica. Por ejemplo, si es necesario administrar un fármaco en forma amorfa, es deseable procesar el fármaco a temperaturas inferiores a la temperatura de cristalización.

En investigación alimentaria, la técnica DSC se utiliza conjuntamente con otras técnicas térmicas analíticas para determinar la dinámica del agua. Cambios en la distribución del agua pueden ser correlacionados con cambios en la textura. De modo similar a lo que sucede en la ciencia de materiales, también puede ser analizado el efecto del curado sobre los productos preparados. Esto es posible debido a que el intervalo de temperaturas en que funde una mezcla de compuestos es dependiente de sus cantidades relativas. Este efecto es debido a un fenómeno conocido como depresión del punto de congelación, que se presenta cuando se adiciona a una solución un soluto extraño [30].

## **2.5. La transición vítrea y el estado vítreo.**

### **2.5.1. Introducción.**

En los primeros estudios que se realizaron sobre la influencia de la temperatura en las propiedades físicas de los materiales macromoleculares, ya se observó que estas seguían, dentro de un estrecho dominio de temperaturas, una transición relativamente abrupta distinta de las transiciones de fase clásicas. En 1928 el estudio de las medidas del calor específico realizadas sobre caucho vulcanizado por Ruhemann y Simon, mostraron a  $-70^{\circ}\text{C}$  una discontinuidad en la pendiente de la variación de entalpía con la temperatura. Se constató que si la temperatura disminuía suficientemente, el caucho perdía sus propiedades de alta elasticidad para volverse duro y quebradizo. Los mismos autores notaron que para ciertos materiales, la transición térmica se producía cercana a la temperatura en la cual, por enfriamiento, se obtenía el endurecimiento del elastómero. El mismo año, Khoman y Peek pudieron también constatar que esta transición en el comportamiento mecánico se producía aparentemente en un estrecho dominio de temperaturas y determinaron una temperatura característica de aparición de la fragilidad "*a brittle point*". Poco después Kimura y Namoikawa observaron también una discontinuidad en la pendiente del volumen específico frente a la temperatura en el caucho natural.

A partir de los primeros estudios realizados en elastómeros y sobre todo en el caucho natural, muchos han sido los estudios realizados sobre el cambio de las propiedades físicas: conductividad térmica, índice de refracción, propiedades dieléctricas, etc. de los materiales en un estrecho dominio de temperaturas ya sea en polímeros sintéticos, materiales orgánicos no poliméricos y vidrios inorgánicos [31].

### **2.5.2. Definición de la transición vítrea y del estado vítreo.**

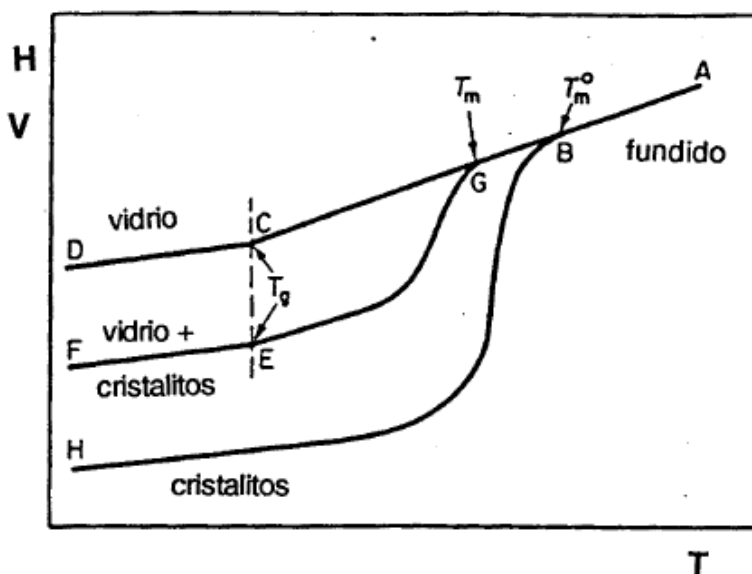


Figura 12. Representación esquemática del volumen específico frente a la temperatura para un polímero amorfo (DCA), semicristalino (FGA) y cristalino (HBA)



A temperaturas suficientemente bajas todos los polímeros son sólidos rígidos y duros; si la temperatura aumenta, cada polímero puede obtener la energía térmica necesaria para que sus cadenas puedan moverse libremente con lo cual el polímero se comporta como un líquido viscoso.

Existen dos caminos mediante los cuales el polímero puede pasar de la fase sólida a la fase líquida, dependiendo de la organización interna de las cadenas en la muestra de polímero. La respuesta térmica se presenta en la figura 12, en la cual se ha representado el volumen específico o la entalpía en función de la temperatura.

Los cambios en el volumen o la entalpía de un polímero amorfo siguen la curva DCA. En la región DC el polímero es un vidrio, pero si la muestra se calienta pasa a través de un rango de temperaturas en el cual se produce un cambio en la pendiente de la curva, y que viene caracterizado por la temperatura denominada "temperatura de transición vítrea",  $T_g$ , punto C; a temperaturas por encima de  $T_g$  el polímero se ablanda adquiriendo una textura de goma.

La temperatura de transición vítrea es importante, ya que marca el punto donde se producen cambios en las propiedades del polímero como son la ductilidad o la elasticidad del mismo. Si se continúa aumentando la temperatura a lo largo de CBA el polímero pasa al estado de líquido viscoso.

En un polímero que fuese perfectamente cristalino, todas las cadenas estarían formando parte de una ordenación tridimensional denominada "cristalina" y no se observaría la región de transición vítrea ya que no existiría ningún tipo de desorden en las cadenas de polímero. Al calentar un sólido cristalino se seguiría la curva HBA. A la temperatura de fusión, el polímero se transformaría en un líquido viscoso.

En la práctica no es posible encontrar polímeros totalmente cristalinos y lo que existe son polímeros con cantidades variables de zonas ordenadas y zonas desordenadas. Los polímeros semicristalinos presentan las dos temperaturas características:  $T_g$  y  $T_m$ . Dichos polímeros siguen la curva representada por FEGA. El valor de  $T_m$  suele ser menor que el correspondiente a un polímero perfectamente cristalino dependiendo su disminución de la historia previa a la que ha estado sometida la muestra de polímero [32].

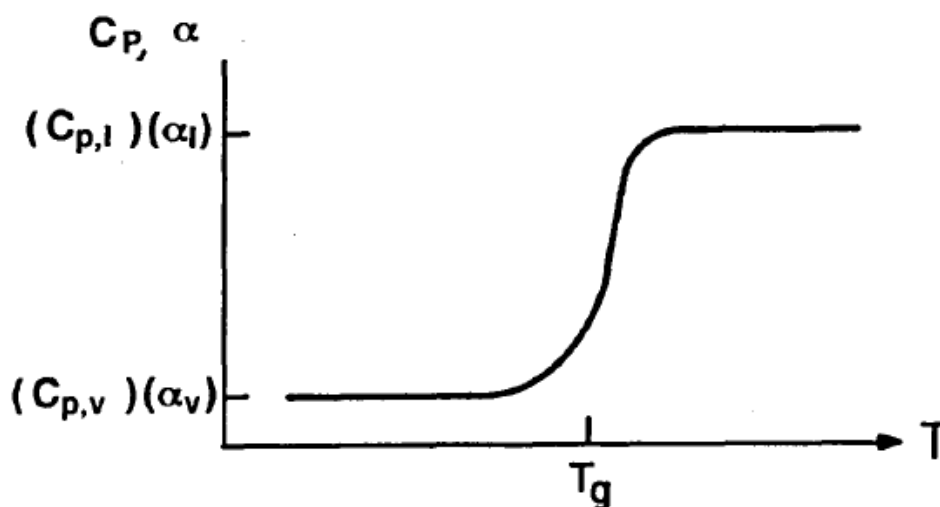


Figura 13. Representación del coeficiente de expansión,  $\alpha$ , y de la capacidad calorífica,  $C_p$ , frente a la temperatura.

Otra característica importante de la transición vítrea se observa si se representa el coeficiente de dilatación térmica  $\alpha$ , o la capacidad calorífica,  $C_p$ , frente a la temperatura, figura 13. Al calentar un sólido amorfo se produce un cambio en la pendiente del volumen o la entalpía en la zona de la transición vítrea, esto se traduce en el hecho de que en la representación de  $\alpha$  o  $C_p$  frente a la temperatura se puede observar la aparición de una discontinuidad de estas propiedades frente a la temperatura en la zona de la transición vítrea.

En el estudio teórico de la relajación estructural en materiales vítreos se examina el estado vítreo a partir de las curvas de entalpía frente a temperatura cuando un polímero es enfriado desde una temperatura superior a la  $T_g$  hasta temperaturas por debajo de está. Supongamos que el comportamiento de un polímero amorfo al ser enfriado siga el camino ACD de la figura 12. Si el líquido se enfría isobáricamente a la velocidad  $q = dT/dt$ ; se puede imaginar que este proceso de enfriamiento consiste en una serie de saltos de temperatura,  $dT$ , cada uno de los cuales es seguido por un período isoterma de duración  $dt = dT/q$ .

Durante la primera parte del enfriamiento, entre  $T_m$  y  $T_g$ , la movilidad molecular disminuye pero la temperatura es suficientemente alta. El tiempo requerido para que las cadenas de polímero adquieran las nuevas configuraciones de equilibrio es pequeño comparado con el tiempo de escala experimental, que viene establecido por la velocidad  $q$ ; de esta forma la curva sigue la línea de equilibrio del líquido y la entalpía o el volumen son una única función de la temperatura y de la presión.

Por debajo de  $T_g$ , las cadenas se encuentran "congeladas" en estructuras desordenadas, la movilidad molecular disminuye y el tiempo necesario para que las cadenas adquieran sus configuraciones de equilibrio es muy superior al tiempo de escala  $dt$ . En estas condiciones el polímero se encuentra en el denominado estado vítreo, y dicho estado es un estado de no-equilibrio.



En el rango de temperaturas muy próximo a  $T_g$ , el tiempo necesario para que las cadenas adquieran las nuevas configuraciones de equilibrio es superior al tiempo de escala  $dt$ , por lo que la curva se desvía del equilibrio del líquido.

A escala molecular, la transición vítrea se produce cuando el tiempo de experimentación  $dt = dT/q$  es igual al tiempo necesario para que las cadenas de polímero adquieran sus configuraciones de equilibrio; dicho tiempo también se ha denominado tiempo de relajación [32].

### 2.5.3. Factores que afectan a la transición vítrea.

Dado que la temperatura de transición vítrea depende de la energía térmica disponible por un determinado sistema, tal como pueden ser las cadenas de un polímero; una serie de factores influenciarán la movilidad de las cadenas y en consecuencia a la  $T_g$ . Los factores más importantes que pueden afectar los valores de  $T_g$  son:

- **Flexibilidad de la cadena.** Es una medida de la posibilidad de una cadena para moverse o girar sobre sus enlaces químicos de forma que un polímero con una cadena flexible presentara una  $T_g$  baja, mientras que un polímero con una cadena rígida presentará una  $T_g$  alta.
- **Factores estéticos,** este efecto se produce cuando grupos adicionales se encuentran como sustituyentes de la cadena principal. Si estos grupos impiden la libre rotación de la cadena se origina un aumento en el valor de  $T_g$ , este efecto se acentúa cuando aumenta el tamaño del grupo adicionado. Sumado al tamaño se encuentra la polaridad así como la flexibilidad adicional que tenga el grupo adicionado.
- **Efectos configuracionales.** La conformación Cis-Trans en los polidienos, así como la tacticidad en ciertos sustituyentes metil alteran la flexibilidad de la cadena y en consecuencia el valor de  $T_g$ .
- **Entrecruzamiento.** La introducción de entrecruzamiento en un polímero ocasiona un aumento de la densidad del mismo; se origina una disminución de la movilidad y en consecuencia un aumento en la  $T_g$ .
- **Masa molecular.** El valor de  $T_g$  se ha visto que es función de la longitud de la cadena del polímero. Para polímeros con altas masas moleculares la  $T_g$  permanece prácticamente constante, pero cuando la masa molecular disminuye, la  $T_g$  también disminuye [33].

### 2.5.4. Aspectos cinéticos de la transición vítrea y del estado vítreo.

#### 2.5.4.1. Efecto de la velocidad de experimentación.

Una disminución en la velocidad de enfriamiento ocasiona un aumento del tiempo de escala experimental,  $dt$ . El rango de temperaturas en que la propiedad medida se desviará del equilibrio en un proceso de enfriamiento isobárico disminuirá, y por tanto se producirá una disminución en la temperatura de la transición vítrea. El fenómeno de la transición vítrea es un proceso cinético ya que depende de la velocidad



de experimentación y por tanto del tiempo. Este hecho se puede ver reflejado en la figura 14.

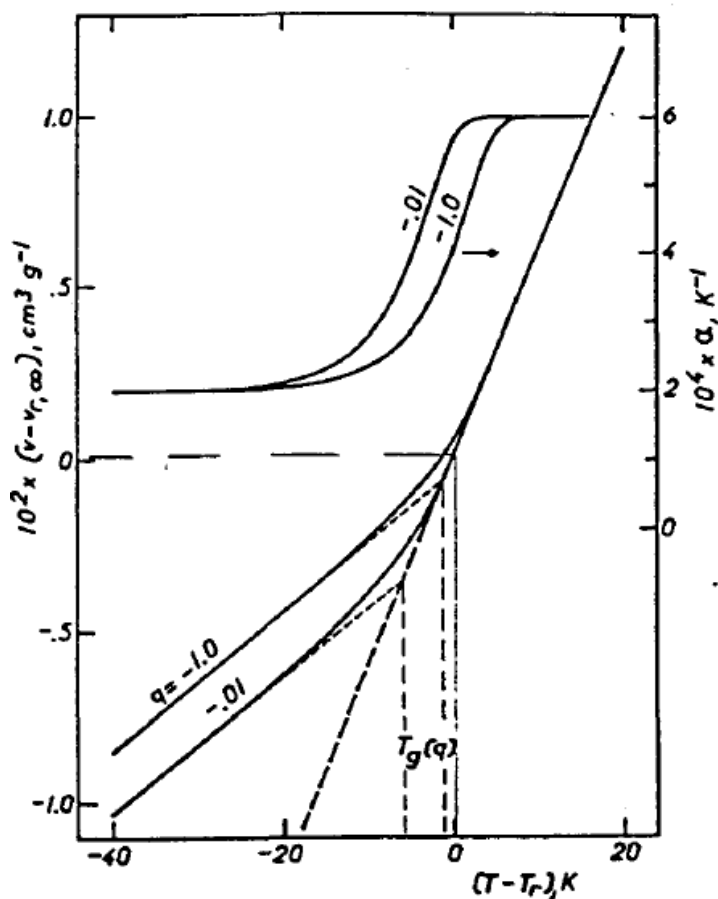


Figura 14. Representación del volumen y del coeficiente de expansión para dos velocidades de enfriamiento distintas.

#### 2.5.4.2. Asimetría.

Hasta ahora nos hemos referido a las curvas de enfriamiento para la determinación de la  $T_g$ , pero en la práctica, y concretamente en las medidas de DSC, la  $T_g$  se determina por calentamiento de la muestra desde una temperatura inferior hasta una temperatura superior a la  $T_g$ .

En la figura 15, se puede observar que existe un comportamiento distinto entre el enfriamiento y el calentamiento de la muestra por lo que se refiere al volumen o a la entalpía. La no superposición de las curvas de enfriamiento y calentamiento es lo que se conoce como el fenómeno de la histéresis.

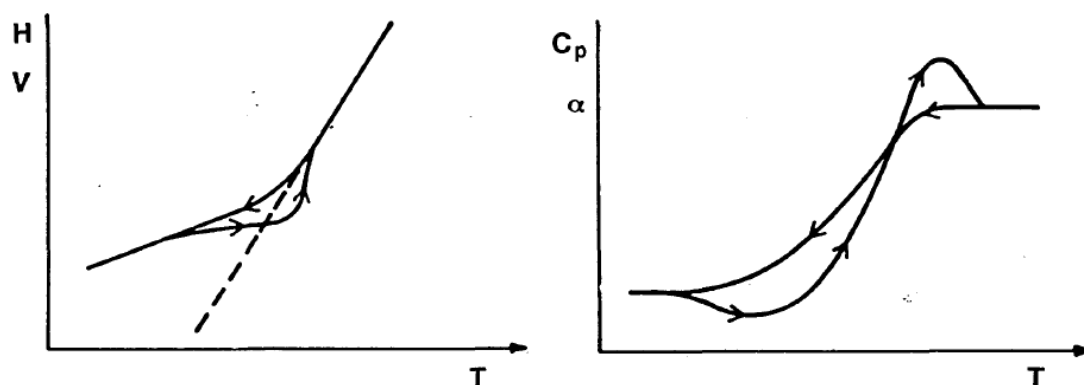


Figura 15. Representación de volumen o la entalpía y del coeficiente de expansión de la capacidad calorífica, para un ciclo de enfriamiento-calentamiento a la misma velocidad.

El fenómeno de la histéresis es función de la relación existente entre la velocidad de enfriamiento,  $q_1$ , y la velocidad de calentamiento,  $q_2$ , tal y como puede observarse en la figura 16. Cuando la velocidad de enfriamiento es mucho mayor que la velocidad de calentamiento, figura 16a, la entalpía o el volumen durante el calentamiento disminuyen aproximándose a los valores del equilibrio; esto produce la aparición de un mínimo en la curva de calentamiento de la  $C_p$  o la  $\alpha$  frente a la temperatura. Cuando la velocidad de enfriamiento es mucho menor que la de calentamiento, figura 16b se produce una disminución de la entalpía o del volumen de forma que aparece un máximo en la curva de calentamiento de la  $C_p$  o la  $\alpha$  frente a la temperatura [34].

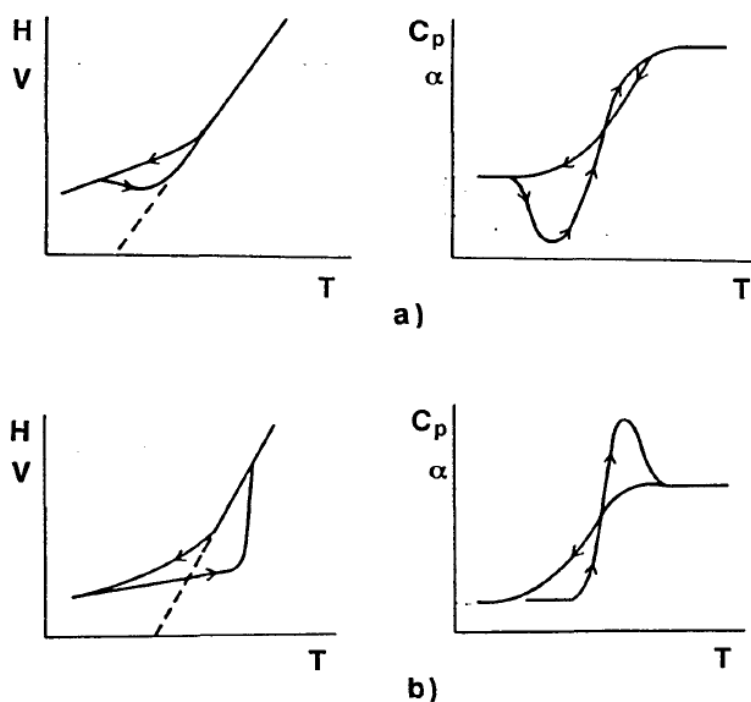


Figura 16. Representación de  $H$  o  $V$  y de  $C_p$  o  $\alpha$  frente a  $T$  para a)  $q_1 \gg q_2$  y b)  $q_1 \ll q_2$ .



## **2.6. La relajación estructural.**

### **2.6.1. Introducción a la relajación estructural en polímeros.**

Una sustancia amorfa en el estado vítreo, a una temperatura inferior a la  $T_g$ , no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico; así pues dicha sustancia se puede considerar como un líquido "congelado" con un volumen, entropía y entalpía superiores a los que tendría si se encontrase en equilibrio.

Este estado de no-equilibrio origina una serie de cambios en la reorganización de las cadenas del material que tienden a adquirir sus configuraciones de equilibrio. Este proceso es lo que se conoce como la relajación estructural.

Un material puede experimentar el fenómeno de la relajación estructural al ser enfriado desde una temperatura superior a la  $T_g$  a una velocidad de enfriamiento lenta o al ser calentado desde el estado vítreo, también a una velocidad de calentamiento lenta; en estas dos situaciones las propiedades del material, como son la entalpía o el volumen tienden a los valores correspondientes al equilibrio.

El fenómeno de la relajación estructural también se produce cuando el material es sometido a una temperatura inferior a la  $T_g$  durante un cierto período de tiempo. En estas condiciones en particular se dice que el material ha sido sometido a envejecimiento físico. Este término fue introducido por Struik. El término "físico" se introduce para distinguir este fenómeno del "envejecimiento químico o biológico" que incluye cambios irreversibles de la estructura y propiedades del material (degradación) [35].

El envejecimiento físico y la relajación estructural en general implican cambios reversibles en las propiedades y la estructura del material por tratamiento térmico del mismo.

Estudios realizados en la relajación de volumen y en la relajación de entalpía en distintos materiales, indican que se produce un lento proceso en el cual, la sustancia en el estado vítreo disminuye su volumen o entalpía en una lenta aproximación de los valores de dichas propiedades a los del equilibrio del vidrio. Esta gradual aproximación al estado de equilibrio, que es función del tiempo, hace que el materiales vuelva más rígido y frágil produciéndose cambios en algunas de sus propiedades, como son: aumento de la densidad y de la viscosidad, aumento del modulo de almacenamiento, disminución del modulo de pérdidas, de la entalpía etc. El calentamiento del material a temperaturas superiores a la  $T_g$  pero inferiores a la temperatura de degradación del material, hace que se llegue a un estado de equilibrio de forma que el material puede de nuevo someterse a la relajación estructural; de aquí que este fenómeno sea un fenómeno reversible [35].



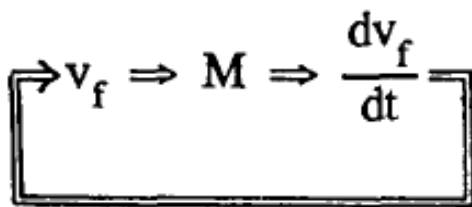


## 2.6.2. Volumen libre y relajación estructural.

Es interesante la descripción de la relajación estructural o el envejecimiento físico en base a los conceptos del volumen libre realizada por Struik. Tal como señala, la movilidad molecular en un material depende del grado de empaquetamiento, es decir, del volumen libre,  $V_f$ .

Según la figura 17a cuando aumenta el grado de empaquetamiento, la movilidad decrece, de forma suave al principio, pero de forma más acusada al aumentar el grado de empaquetamiento. Para un grado de empaquetamiento crítico, la movilidad puede llegar a ser cero. En la figura 17b se representa que es lo que le sucedería a una muestra enfriada, a una determinada velocidad, desde una temperatura superior a la  $T_g$ ,  $T_0$ , hasta una temperatura inferior a la  $T_g$ ,  $T_1$ , temperatura a la cual se mantendría la muestra durante un determinado tiempo.

Si se considera que la muestra de estudio es un polímero y se identifica  $M$  como la movilidad de los segmentos de cadena del polímero, cuando el polímero se encuentra a la temperatura  $T_0$ , el valor de la movilidad,  $M$ , y en consecuencia del volumen libre,  $V_f$ , son grandes. Al enfriar el polímero,  $V_f$  y  $M$  disminuyen ya que se produce un empaquetamiento de las moléculas de polímero. Los cambios en el volumen libre,  $V_f$ , se producen porque hay una redistribución de los agujeros (espacios vacíos); la velocidad de este proceso viene determinada por  $M$  pudiéndose así realizar el siguiente esquema:



así pues el volumen libre determina la movilidad, esta a su vez fija la velocidad de cambio del volumen libre que a su vez determina los cambios en el volumen libre. Este esquema nos indica que la relajación de volumen es un proceso no-lineal; al enfriar un líquido por debajo de la  $T_g$ ,  $M$  no puede llegar a valer 0 y solo es posible llegar a la movilidad 0 de forma asintótica. Así pues al enfriar un polímero hasta la temperatura  $T_1$ , el polímero llega a poseer un volumen superior al volumen de equilibrio dándose una contracción de volumen como consecuencia de que la movilidad es superior a 0; por lo que se produce la relajación estructural [36].

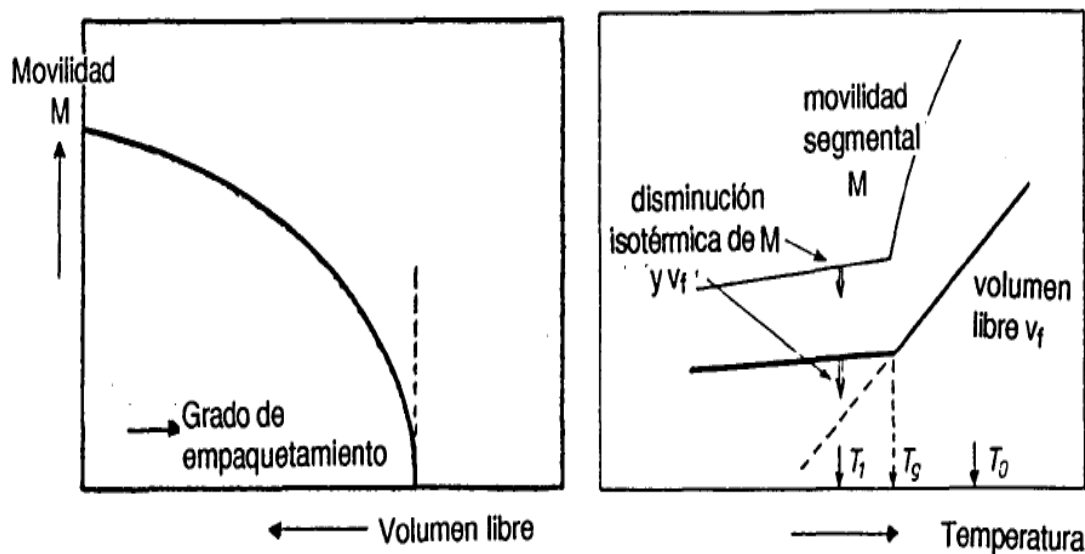


Figura 17. Esquema a) de la movilidad molecular frente al grado de empaquetamiento y el volumen libre; b) de la movilidad y del volumen libre frente a la temperatura.

### 2.6.3. Envejecimiento físico y propiedades térmicas.

Los cambios en las propiedades térmicas que se producen en un material amorfo durante el envejecimiento físico a temperaturas por debajo de la  $T_g$ , pueden ser analizadas mediante la técnica de la calorimetría diferencial de barrido, DSC.

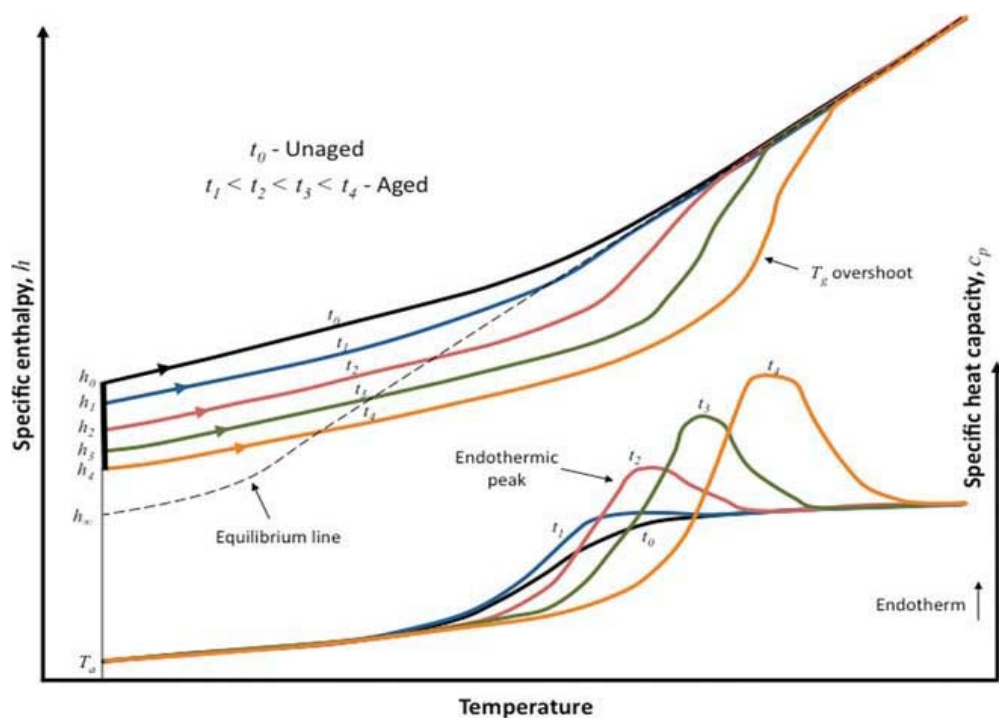


Figura 18. Diagrama esquemático de la evolución de la entalpía durante ciclos de calentamiento correspondiente a los distintos tiempos de envejecimiento (parte superior) y la capacidad de absorción de calor durante los ciclos de calentamiento correspondiente (parte inferior).

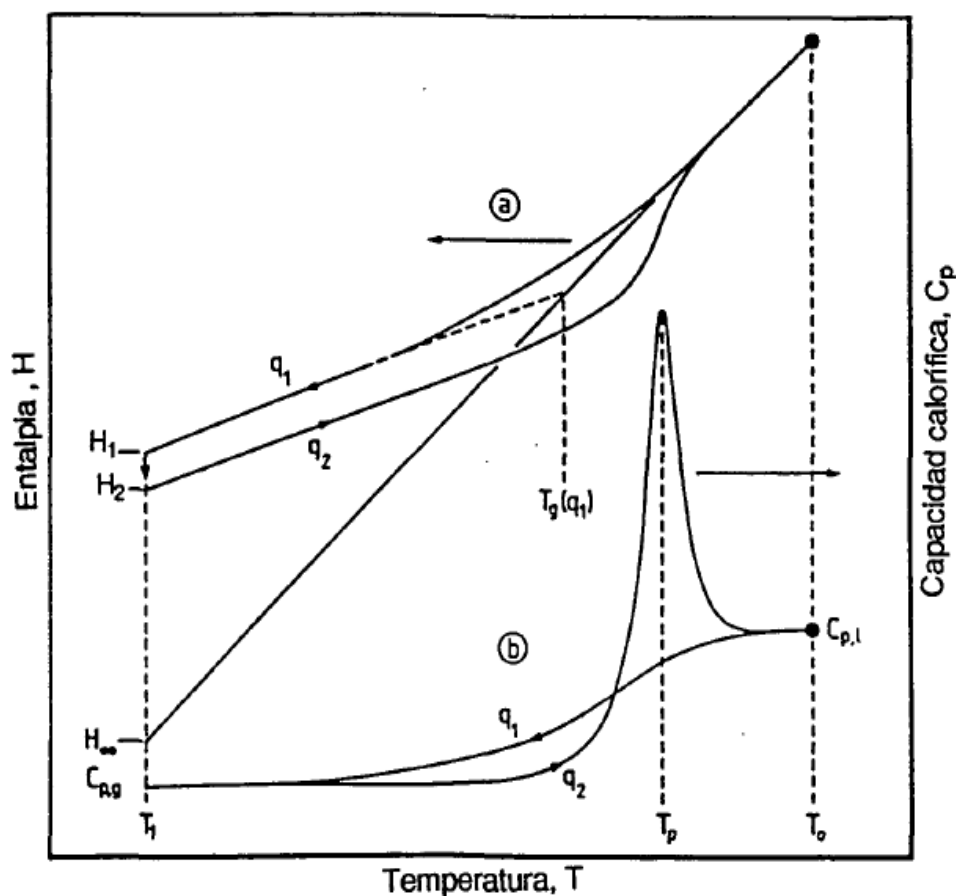


Figura 19. Esquema de la variación de la entalpía,  $H$ , (a) y de la capacidad calorífica,  $C_p$ , (b) frente a la temperatura  $T$ .

En la figura 19a se puede observar lo que le sucede a la variable entalpía,  $H$ , y a la capacidad calorífica,  $C_p$ , cuando la muestra es sometida a los siguientes ciclos térmicos:

1. Enfriamiento desde una temperatura,  $T_0$ , superior a la  $T_g$  a la velocidad de enfriamiento,  $q_1$ , hasta la temperatura  $T_1$ , en la cual el valor de la entalpía es  $H_1$ .
2. Período isotérmico a la temperatura  $T_1$  durante un período de tiempo  $t$ . Durante el tratamiento isotérmico el valor de la entalpía disminuye para acercarse al valor correspondiente al equilibrio, proceso del envejecimiento físico, adquiriendo el valor  $H_2$ .
3. Calentamiento desde  $T_1$  hasta  $T_0$  a la velocidad de calentamiento  $q_2$ .

En la figura 19b se ha representado las curvas de  $C_p$  para el tratamiento térmico descrito en el párrafo anterior. En dicha representación se observa la aparición de un pico endotérmico superpuesto a la transición vítrea. Es el pico que aparece en el calentamiento como respuesta al proceso del envejecimiento físico. Está altamente influenciado por la historia térmica. Se relaciona con la velocidad de calentamiento o enfriamiento de forma que aumenta en intensidad al disminuir  $q_1$  o aumentar  $q_2$  [37].



#### 2.6.4. Características de la relajación estructural.

La relajación estructural se ha estudiado a través de varias propiedades en diferentes trabajos: entalpía, volumen específico, mecánicas, dinámico-mecánicas, eléctricas y dieléctricas. De todos esos trabajos se pueden destacar las siguientes características generales respecto a la relajación estructural y/o envejecimiento físico:

- La relajación estructural es un fenómeno general que afecta a todos los materiales amorfos o bien con un contenido amorfo considerable.
- La relajación estructural se produce a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea, desapareciendo dicho efecto a temperaturas muy por debajo del valor de la  $T_g$ .
- La relajación estructural es un fenómeno termorreversible. Al calentar la muestra a temperaturas superiores a la  $T_g$ , dicha muestra “olvida” toda la historia térmica previa a la que ha estado sometida.
- El fenómeno del envejecimiento físico depende de la temperatura y del tiempo de envejecimiento. Dado que la movilidad molecular cambia durante el envejecimiento, existe una relación directa entre los tiempos de relajación y la movilidad; los tiempos de relajación aumentan al disminuir la temperatura de envejecimiento y al aumentar los tiempos de envejecimiento. El envejecimiento desaparece a temperaturas muy por debajo de  $T_g$  y persiste para tiempos muy largos [36].

#### 2.6.5. Cinética de la relajación estructural.

El fenómeno del envejecimiento físico y de la relajación estructural en general, tal y como se comentó, es un fenómeno cinético que presenta una serie de características generales:

- La respuesta al fenómeno es una función no-exponencial que puede representarse como un mecanismo caracterizado por una distribución de tiempos de relajación.
- La desviación del equilibrio esta relacionada con la temperatura y con el tiempo por un principio de superposición lineal, donde cada tiempo de relajación depende de la temperatura y del estado instantáneo en que se encuentre el vidrio (o estructura); esta dependencia es la consecuencia de que el proceso sea un proceso no-lineal.

Varios modelos han sido desarrollados, basándose en estas dos premisas, para la justificación e interpretación de los resultados experimentales obtenidos:

- *Modelo de un único parámetro.* En este modelo se considera un único valor del tiempo de relajación para cada estado del vidrio. El tiempo de relajación viene a su vez caracterizado por la temperatura y la estructura.
- *Modelo multiparámetro.* En este modelo se considera una distribución de tiempos de relajación. Será el modelo que sigamos nosotros en este proyecto a la hora de hallar la energía aparente de activación.



El fenómeno de la relajación estructural es dependiente del tiempo, esto condiciona la aparición de las siguientes características cinéticas:

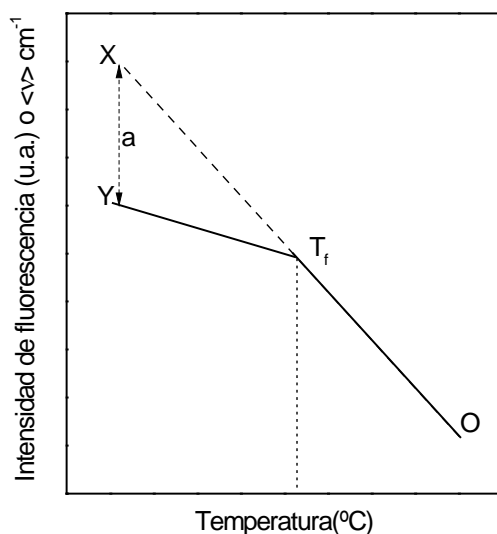
1. *Asimetría*. Existe una asimetría en la respuesta del material según el análisis sea del calentamiento o bien del enfriamiento del material. Dicha asimetría también la presenta una muestra envejecida a una temperatura inferior a la  $T_g$ .
2. *No-exponencialidad y efecto memoria*. El fenómeno de la relajación estructural y, por lo tanto, del envejecimiento físico es un proceso no-exponencial, dicho proceso produce el efecto de memoria el cual puede influir la evolución de la entalpía para una muestra previamente envejecida. La no-exponencialidad del envejecimiento físico implica la existencia de una distribución de tiempos de relajación; la consecuencia de este hecho conduce a la aparición del efecto de memoria. Este efecto está relacionado con el camino previo que ha seguido el material hasta el estado inicial en el estado vítreo; dicho en otras palabras, el material "recuerda" la historia térmica previa a la que ha estado sometido.
3. *No-linealidad*. La evolución isotérmica que se produce al envejecer una muestra a temperatura por debajo de la  $T_g$  es un fenómeno no lineal, este hecho conlleva que los tiempos de relajación dependen de la temperatura y de la estructura en cada uno de los estados del vidrio. Así pues para justificar la no-linealidad es necesario especificar el estado estructural en que se encuentra el material. Para dicha especificación existen dos modos que son: la utilización del concepto de temperatura ficticia y la utilización del concepto de desviación del equilibrio [35].



## **2.7. Dependencia de la intensidad de fluorescencia con la temperatura.**

Es bien conocido que el estado vítreo no es un estado de equilibrio termodinámicamente, y por tanto el sistema tiende a alcanzar el equilibrio termodinámicamente, y sus propiedades tales como volumen, entalpía y entropía decrecen con el tiempo, como ya se ha indicado anteriormente, mediante un proceso conocido como *envejecimiento físico*. El estado de no-equilibrio del estado vítreo da lugar a una relajación estructural donde el volumen libre del sistema es reducido y consecuentemente la movilidad molecular de los segmentos de la cadena polimérica disminuye a medida que transcurre el envejecimiento. Así pues, cualquier técnica capaz de monitorizar los cambios en el volumen libre sería válida para caracterizar el fenómeno de envejecimiento físico o relajación estructural de las cadenas del polímero. No existen muchas técnicas sensibles a las variaciones del volumen libre a escala molecular, y mucho menos capaz de sensar los cambios en zonas localizadas como interfases. La técnica de fluorescencia permite evaluar los cambios en el volumen libre del polímero debido a que existe una gran variedad de cromóforos rigidocrómicos, es decir, sensibles a cambios en la rigidez del entorno en el que se encuentra. Además los fluoróforos pueden ser dispersados por toda la matriz polimérica, o bien anclarlos covalentemente en la zona de interés (marcador fluorescente). En el primer caso, las propiedades que se obtienen proviene de toda la matriz (siempre que no haya segregación en zonas del sistema), y en el segundo se obtiene información del entorno próximo al cromóforo.

La dependencia de la intensidad de fluorescencia con la temperatura es opuesta a la del volumen (o capacidad calorífica, entalpía, entropía, etc). Es decir la intensidad de fluorescencia disminuye con la temperatura de una forma gradual. Sólo si hay cambios físicos en el polímero, la variación con la temperatura también variará (más rápido o más lento). Por ejemplo en una transición térmica como la que tiene lugar en la transición vítrea,  $T_g$ . Como el volumen varía de forma diferente en el estado vítreo que en el estado gomoso, aparecerá también un “break” en la intensidad de fluorescencia cuando se llega a la temperatura de transición vítrea. Así se puede encontrar variaciones en la intensidad de fluorescencia (o el promedio del número de onda del espectro de emisión,  $\langle \nu \rangle$ ) con la temperatura para un polímero amorfo como se muestra en la siguiente representación:



La línea recta OTX corresponde a un comportamiento dónde no hay transición vítrea (línea de equilibrio). La curva OTY, se observa una transición que divide dos comportamientos: vítreo por debajo de la  $T_f$  y gomoso por encima de esta temperatura, que puede relacionarse con la temperatura de transición vítrea determinada por técnicas convencionales como DSC. Hay que añadir, que la espectroscopía de fluorescencia es una técnica complicada, dependiente de varios factores, como por ejemplo la temperatura. Muchos fenómenos de desactivación no radiativa dependen fuertemente de la temperatura, y por tanto la emisión de fluorescencia es fuertemente dependiente de la temperatura. Esta dependencia es debido a que la desactivación por fluorescencia de un cromóforo excitado (ver diagrama xx) y por tanto la emisión de fluorescencia no es más que uno de los muchos mecanismos de desactivación del cromóforo. La intensidad de fluorescencia puede describirse entonces como:

$$I_F \propto \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

Y está condicionada por los procesos no radiativos (caracterizados por la constante cinética  $k_{nr}$ ) de desactivación del estado excitado. Al aumentar la temperatura, aumentan los mecanismos de desactivación no radiativos y por tanto disminuye la intensidad de fluorescencia (y  $\langle v \rangle$ ), y las curvas Intensidad de Fluorescencia o  $\langle v \rangle$  tendrán la forma que se muestra en la figura anterior, y si el polímero sufre una transición vítrea, habrá una dependencia diferente antes y después de la transición, y por tanto un “break” en la representación.

El empleo de la técnica de fluorescencia para monitorizar reacciones de polimerización o procesos físicos en polímeros no es nuevo. Los trabajos de Lotfy [38] y Torkelson [39] en la década de los 90 y más recientemente Torkelson y R han empleado sondas y marcadores fluorescentes para estudiar fenómenos de relajación y el efecto de confinamiento de las cadenas poliméricas en nanocomposites de matriz polimérica.



## **Capítulo 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**



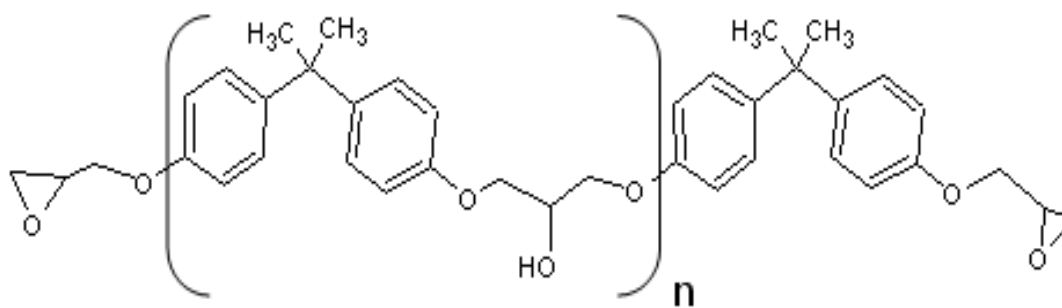


### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Materiales empleados.**

##### **3.1.1. Resina epoxi.**

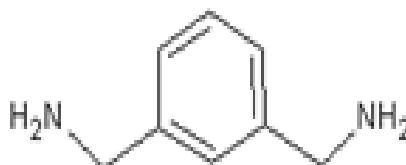
Se emplea un monómero diepóxido basado en el diglicidil éter del bisfenol-A, suministrado por Sigma-Aldrich. Es una resina epoxi bifuncional de peso molecular medio de 348 g/mol con un número promedio de  $n=0,035$  grupos hidroxilos por dos grupos epóxidos y su peso equivalente es de 174 g/equivalente epoxi.



*Figura 20. Estructura molecular de una resina epoxi.*

##### **3.1.2. Agente de curado.**

El principal agente de curado empleado fue la m-Xililenediamina (MXDA) suministrada por Sigma-Aldrich. Dentro de las aminas aromáticas, la MXDA ofrece temperaturas y tiempos de curado razonables. Es una amina aromática que posee dos grupos amino primario, su peso molecular es de 136,19 g/mol, lo que le conlleva a un peso equivalente amina de 34,05g/equivalente amina.



*Figura 21. Estructura molecular de la m-Xililenediamina.*

##### **3.1.3. Nanopartículas de sílice.**

Las nanopartículas de sílice utilizadas en este trabajo provienen de una suspensión coloidal denominada DMAC-ST y suministrada por Nissan Chemicals. Las nanopartículas de sílice son estabilizadas en dimetilacetamida (DMAc) al 20,6% en



peso, y según el proveedor tiene un diámetro medio estimado entre 10 y 15 nm, un contenido en agua inferior al 3% y son desprovistas de tratamientos superficiales. La DMAc es un disolvente orgánico polar cuyo punto de ebullición es de 164°C y tiene una densidad de 0,937 g/ml a 25°C.

#### 3.1.4. Agentes de acoplamiento.

Los agentes de acoplamiento usados en este trabajo son un tipo de organosilanos. Los silanos son moléculas de doble funcionalidad. Este tipo de moléculas se emplean para llevar a cabo una modificación superficial de las nanopartículas de silicio, con el fin de mejorar la compatibilidad con la resina epoxi (orgánica) o con el endurecedor.

Como agente de acoplamiento para recubrir las nanopartículas de sílice se empleó el silano 3-aminopropil-dimetiletoxisilano (APDMES). Se utilizó sin purificación posterior. Su estructura y características (suministradas por el fabricante) figuran en la siguiente figura y en siguiente tabla.

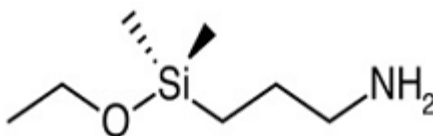


Figura 22. Estructura molecular del 3-aminopropil-dimetiletoxisilano (APDMES).

	APDMES
Pureza	97%
Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	161,32
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	0,857
Punto de ebullicion (°C)	78-79 (24mm Hg)

Tabla 1. Propiedades del 3-aminopropil-dimetiletoxisilano (APDMES).



### 3.1.5. Marcador fluorescente.

Para el presente estudio ha sido utilizada una sustancia en forma de marcador. Este marcador fluorescente es el cloruro de 5-dimetilaminonaftaleno-1-sulfonilo, también denominado cloruro de dansilo (DNS). Se utilizó sin purificación previa y su fórmula y características se encuentran en la figura 23 y en la tabla 2.

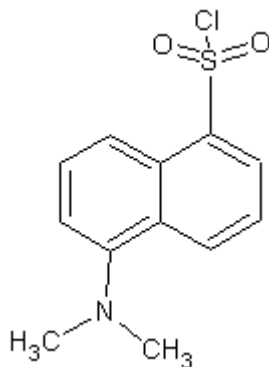


Figura 23. Estructura molecular del dansilo (DNS).

	DNS
Pureza	-
Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	269,75
Max. Absorción en Metanol (nm)	335
Max. Emisión en Metanol (nm)	525

Tabla 2. Propiedades del dansilo (DNS).

### 3.1.6. Otros materiales empleados.

Para la realización de este proyecto se ha empleado diverso material de laboratorio, fundamental a la hora de desarrollar experimentos:

- Agitadores magnéticos de varios tamaños.
- Placas calefactoras
- Estufas diversas
- Línea de vacío, para eliminar distintos disolventes como etanol, acetona...
- Acetona
- Metanol
- Nitrógeno líquido
- Material diverso de laboratorio: viales, espátulas, pinzas, pipetas Pasteur, etc.



### **3.2. Preparación de las muestras.**

En este trabajo se utilizaron muestras de nanocompuestos basados en nanopartículas de sílice y resina epoxi ya preparadas y caracterizadas con anterioridad en el laboratorio del departamento de materiales de la universidad, por lo que únicamente dictaremos los pasos seguidos a la hora de realizar las muestras, puesto que, como hemos mencionado, la preparación no corrió por cuenta nuestra.

El objetivo principal es conseguir una buena dispersión de las nanopartículas de sílice en el material. Se ha comprobado la influencia del medio en el que se intenta dispersar las nanopartículas, en el caso de este proyecto, en DGEBA.

Otro aspecto analizado ha sido la utilización de disolventes tales como la acetona y el etanol, los resultados siempre fueron mejores en el caso de la acetona puesto que es mucho más fácil de eliminar.

Dependiendo de la fase del proyecto, la preparación ha ido cambiando. Así como por ejemplo en un principio se quería conocer la cantidad de agente de acoplamiento silano que se anclaba superficialmente en las nanopartículas, el protocolo era el siguiente:

En primer lugar se prepara la mezcla sílice + Acetona +  $\text{CH}_2\text{O}_2$  y se mantenía bajo agitación mecánica al menos una hora. A continuación era añadido el silano y se aplicaba agitación mecánica aproximadamente otra hora. Una vez listo, se llevaba a centrifugar donde eran separadas la sílice del disolvente. En condiciones normales se hacían 2 o 3 lavados con el fin de eliminar toda la materia orgánica. La sílice obtenida es llevada a una estufa donde es eliminado el resto de disolvente.

En este punto se fijó el protocolo final para el tratamiento superficial de la sílice. Para evitar aglomerados la sílice obtenida anteriormente no es muy útil, por ello en el momento en que tenemos las nanopartículas modificadas con el silano debemos añadir la resina o el endurecedor, según sea el caso sin proceso alguno de secado. A partir de ahí resta eliminar el disolvente quedando el DGEBA con las nanopartículas ya tratadas, y suponiendo que el agente silano actuará en beneficio de mantener la dispersión de la sílice. Destacar que el componente DGEBA del sistema epoxi fue modificado químicamente por la incorporación del grupo dansilo en muy baja concentración.

Con el material listo ya, se puede proceder al curado. El protocolo que se ha llevado a cabo siempre ha sido el mismo:

1. Preparación de todos los componentes, DGEBA con o sin nanopartículas. En cada caso con el tratamiento adecuado.
2. A continuación se añade al DGEBA la cantidad estequiométrica del endurecedor y se aplica agitación mecánica durante un minuto aproximadamente. La reacción es rápida, por tanto hay que preparar la mezcla relativamente rápido. Se necesitará una mezcla estequiométrica de las especies.



3. Una vez lista la mezcla se lleva a curado. En todos los casos se preparan un porta-cubreobjetos con la mezcla y por otro lado las cápsulas de DSC, que son las que utilizaremos para analizar en el DSC. En la estufa estarán una hora a 90°C sobre una plancha de metal. Una vez terminado este proceso se iniciará el postcurado a 120°C durante otra hora.

Resaltar por último que se prepararon seis muestras de material compuesto. Para tres de ellas, el grupo fluorescente (DNS) fue anclado a la matriz y en las otras tres, el fluoróforo estaba anclado al refuerzo.

### 3.3. Estudios realizados.

#### 3.3.1. Estudios de transiciones: Temperatura de transición vítrea.

##### 3.3.1.1. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante la calorimetría diferencial de barrido.

El fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético. Este hecho se manifiesta en las medidas de DSC, donde la  $T_g$  que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra, particularmente de la velocidad de enfriamiento, que es la que determina el estado inicial vítreo del polímero que se va a estudiar, así como la de la posterior velocidad de calentamiento del aparato durante la obtención del termograma.

En la figura 24 se muestran unas curvas típicas de enfriamiento y posterior calentamiento, en un aparato DSC:

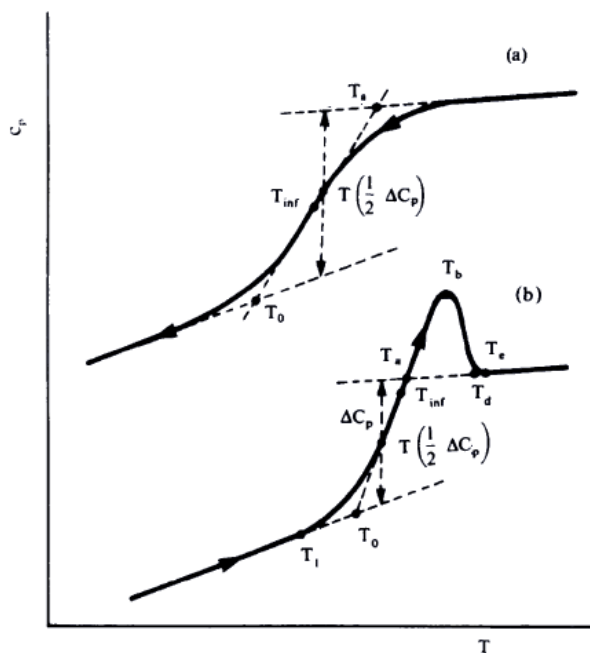


Figura 24. Curvas típicas obtenidas por DSC.

Durante el enfriamiento, siempre se obtiene una curva simple (figura 24a), mientras que durante el posterior calentamiento pueden obtenerse picos (figura 24b), si el estado amorfo se ve perturbado por algunos factores como cristalinidad, diluyentes, o en el caso de mezclas de polímeros.



Como puede deducirse de la figura 24, es posible definir la temperatura de transición vítrea de varias formas. Las más comunes son:

1.  $T_o$ : Punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio.
2.  $T (1/2 \Delta C_p)$ : Temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición.
3.  $T_{inf}$ : Temperatura del punto de inflexión del termograma.

El criterio elegido para evaluar la  $T_g$  fue el de la media altura del incremento de la capacidad calorífica notado ( $1/2 \Delta C_p$ ), que corresponde como hemos mencionado al punto de la curva donde el cambio del calor específico es la mitad de la transición completa.

### **3.3.1.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante la espectroscopía de fluorescencia.**

Mediante la fluorescencia vamos a obtener espectros de emisión que, una vez transformados, podremos representar en un programa informático (Origin 8.5). Con este sistema representaremos gráficas en las que estudiaremos la intensidad integrada o el primer momento del espectro de emisión en función de la temperatura. En estas gráficas observaremos cambios en las pendientes. Haciendo un ajuste lineal se estimarán las rectas que pasan por los puntos y obtendremos las rectas de cada pendiente. El punto de intersección de esas dos rectas nos dará el valor de la temperatura de transición vítrea.

Este procedimiento se puede ver más detenidamente en la parte de resultados, donde se recogen las gráficas de intensidad y primer momento frente a la temperatura.



### 3.3.2. Estudios de procesos de relajación estructural.

#### 3.3.2.1. Relajación estructural durante el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento.

Como vimos antes, los cambios en las propiedades térmicas que se producen en un material durante el envejecimiento físico a temperaturas por debajo de la  $T_g$ , pueden ser analizadas mediante la técnica de la calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Cuando un polímero es sometido a un ciclo intrínseco, en el cual se parte de una temperatura  $T_0 > T_g$ , se enfría a una velocidad  $q_1$  hasta una temperatura  $T_1$  para volverlo a calentar inmediatamente a una velocidad  $q_2$ , según la relación existente entre  $q_1$  y  $q_2$  se puede obtener la aparición de un pico endotérmico que variará en magnitud y posición según sea  $q_1$  considerando que  $q_2$  sea constante. En la siguiente figura se observa:

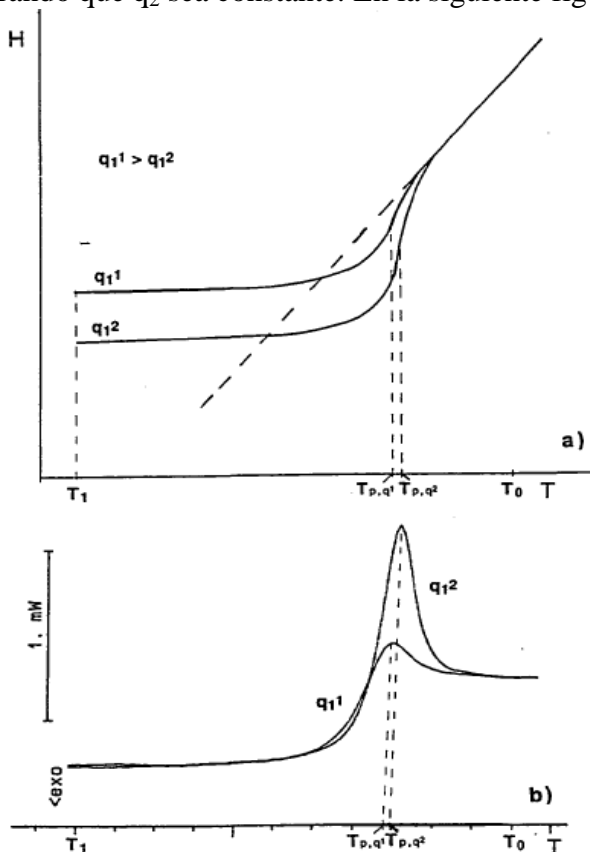


Figura 25. a) Esquema de la entalpía,  $H$ , frente a la temperatura,  $T$ , para un ciclo de enfriamiento y calentamiento a las velocidades indicadas. b) Potencia calorífica para el calentamiento a las velocidades indicadas.

En la figura 25 se ha representado en a) la entalpía para un ciclo como el propuesto anteriormente, y en b) la capacidad calorífica para el mismo ciclo para dos velocidades de enfriamiento distintas  $q_1$  y  $q_2$ . Cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento menor será la entalpía de relajación [37].



Para un mejor análisis del proceso de la relajación estructural, en el capítulo siguiente veremos en las gráficas obtenidas por DSC la evolución de la entalpía de relajación, así como la evolución de la temperatura del máximo del pico endotérmico de relajación para las distintas muestras. La siguiente gráfica muestra un ejemplo de lo que observaremos en nuestras muestras [40]:

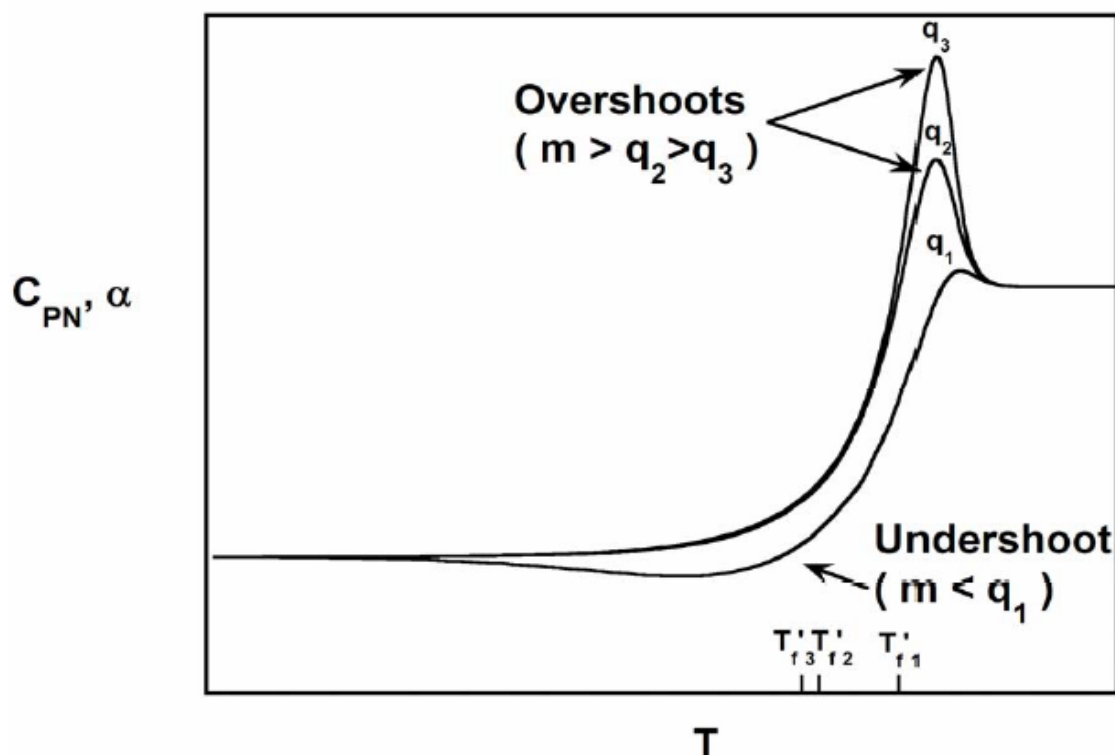


Figura 26. Capacidad calorífica frente a temperatura obtenida al calentar a una velocidad  $m$  después de enfriar a diferentes velocidades  $q_1$ ,  $q_2$  y  $q_3$  tal que  $q_1 \gg q_2 \gg q_3$ .  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  y  $T_{f3}$  representan los valores correspondientes de limitar las temperatura ficticia

### 3.3.2.2. Determinación de la entalpía de relajación, $\Delta H$ .

La relajación estructural o envejecimiento físico que experimenta un material al ser sometido a una temperatura constante inferior a la  $T_g$  implica que el material, que se encuentra en un estado de no equilibrio, disminuye su entalpía en una cierta cantidad,  $\Delta H$ , denominada entalpía de relajación.

La medida directa por DSC de dicho valor no es posible ya que es demasiado pequeña frente a la precisión que puede dar el propio aparato, ni cualquier otro calorímetro. Si se tiene en cuenta que al calentar una muestra, previamente envejecida, ésta recupera la entalpía de relajación dando lugar a la aparición del pico endotérmico característico de este proceso, es posible medir dicha entalpía de relajación por la comparación de la curva de  $C_p(T)$  del primer barrido al calentar la muestra después de someterla al envejecimiento físico, y la  $C_{pref}(T)$  del segundo barrido.



En la figura 27 se ha representado un esquema del ciclo seguido en el procedimiento experimental. En la figura 27a se observa la variación que experimenta la entalpía,  $H$ , con la temperatura,  $T$ , para el ciclo propuesto. En la figura 27b se representa la potencia calorífica o  $C_p$  para una muestra tanto del primer barrido como del segundo barrido. En la figura 27c se representa la figura correspondiente a la diferencia entre el primer y segundo barrido [35].

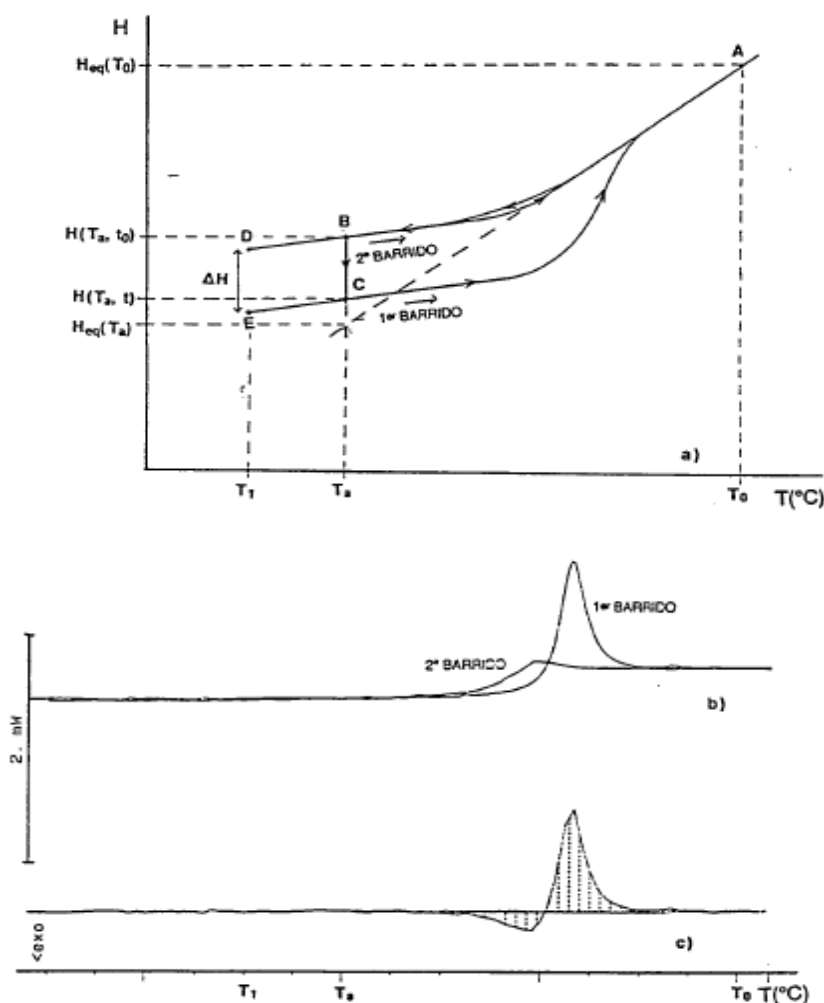


Figura 27. a) Esquema de la entalpía,  $H$ , frente a la temperatura,  $T$ , para el proceso del envejecimiento físico, b) Potencia calorífica del 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> barrido, c) Curva diferencia entre el 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> barrido.

Como se puede apreciar la integración de la curva 27c directamente entre  $T_1$  y  $T_0$ , área rayada nos permite obtener directamente el valor de la entalpía de relajación.

En este trabajo nos hemos centrado en el cálculo de la energía aparente de activación. La entalpía de relajación no la calculamos pero si la podemos observar en las gráficas en las que vamos variando la velocidad de enfriamiento, ya que al ir aumentando dichas velocidades veremos que el área rayada va decreciendo. Por tanto, en la parte de resultados del DSC sólo aparecerán los cálculos correspondientes a la energía de activación [35].



### 3.3.2.3. Determinación de la energía aparente de activación, $\Delta h^*$ .

Como se ha indicado en la introducción de este trabajo existe una dependencia entre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , y la velocidad de enfriamiento y calentamiento, y esta dependencia puede dar así mismo información sobre la relación existente entre el tiempo de relajación y la temperatura.

Se ha estudiado la relación existente entre los tiempos de relajación y la temperatura a partir de la determinación de la  $T_g$  en las curvas de enfriamiento a distintas velocidades y en las curvas de calentamiento, aunque es en el trabajo de Moynihan et al. el que estudia las condiciones bajo las cuales la dependencia de  $q$  con la temperatura se puede determinar correctamente a partir de la dependencia de la  $T_g$  con la velocidad de enfriamiento o calentamiento. La relación a la que se llega es la siguiente:

$$\frac{d \ln q}{d T_g} \approx \frac{\Delta h^*}{R T_r^2} \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde  $q$  es la velocidad de enfriamiento o calentamiento,  $\Delta h^*$  es la energía de activación del proceso que aparece en las ecuaciones de Narayanaswamy [37] y Kahr[36] y  $T_r$  es una temperatura situada dentro de la zona de la transición. Si se relaciona  $T_r$  con  $T_g$ , la ecuación 3 se puede escribir:

$$\frac{d \ln q}{d \frac{1}{T_g}} \approx - \frac{\Delta h^*}{R} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Tanto las ecuaciones 3 como la 4 son válidas para valores de  $T_g$  medidos a partir de las curvas de enfriamiento de la capacidad calorífica cuando se empieza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea; o a partir de las curvas de calentamiento de la capacidad calorífica que se obtienen por calentamiento del vidrio desde una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, después que el material ha sido enfriado a través de la transición vítrea a una velocidad de enfriamiento, en valor absoluto, igual a la velocidad de calentamiento. Diferencias en el cálculo de la  $\Delta h^*$  se han encontrado según se use uno u otro método.

En un trabajo posterior Moynihan et al., a partir del estudio de la dependencia entre la temperatura ficticia y la velocidad de enfriamiento, llega a una expresión que es prácticamente la misma que la 4 y en la cual se ha sustituido la  $T_g$  por la temperatura ficticia  $T_f$ :

$$\frac{d \ln q}{d \frac{1}{T_f}} = - \frac{\Delta h^*}{R} \quad (\text{Ecuación 5})$$



Esta expresión permite el cálculo de la energía de activación,  $\Delta h^*$ , del proceso de la relajación estructural a partir de la evaluación de la temperatura ficticia de las curvas de calentamiento de la capacidad calorífica a velocidad constante, después de enfriar a distintas velocidades de enfriamiento desde una temperatura superior a  $T_g$ .

La aplicación de esta ecuación conlleva el asumir que  $\Delta h^*$  es constante y que es la misma para cada uno de los tiempos de relajación; esto implica un comportamiento de tipo Arrhenius y que el espectro de distribución de los tiempos de relajación es independiente de la temperatura [35].

El cálculo de  $\Delta h^*$  a partir de la expresión 5 presenta una serie de ventajas:

- No es necesaria la calibración de temperatura al enfriar ya que  $T_f$  se determina por integración de la curva de calentamiento, por lo cual es suficiente conocer el valor de la velocidad de enfriamiento.
- Solo se ha de calibrar la temperatura para la única velocidad de calentamiento que se utilice.
- La integración de  $C_{pN}(T)$  para obtener  $T_f$  elimina el efecto del gradiente de temperaturas en la muestra, "thermal lag" ya que éste solo afecta a la forma de  $C_{pN}$ .
- El rango de velocidades de enfriamiento es superior al de calentamiento ya que para el enfriamiento los límites de sensibilidad instrumental se producen para velocidades de enfriamiento muy pequeñas.

Para poder utilizar la expresión anterior para calcular la energía aparente de activación necesitamos conocer las temperaturas ficticias de cada muestra. La temperatura ficticia se puede calcular a partir de los ciclos de enfriamiento a distintas velocidades seguidos del calentamiento de la muestra a velocidad constante. La temperatura ficticia se calcula para las curvas de calentamiento ya que la medida de la capacidad calorífica para las curvas de calentamiento es mucho más precisa que en las curvas de enfriamiento.

$$\int_{T_f}^{T_0} (C_{p,l} - C_{p,v}) dT = \int_{T'}^{T_0} (C_p - C_{p,v}) dT \quad (\text{Ecuación 6})$$

La aplicación de la ecuación 6 para las curvas DSC en las distintas muestras al ser sometidas a los ciclos intrínsecos de enfriamiento y calentamiento nos permite el cálculo de la  $T_f$  para cada velocidad de enfriamiento y para cada muestra. En nuestro caso, las temperaturas ficticias nos las da directamente el programa que hemos utilizado.

A partir de los valores de la temperatura ficticia y de la ecuación 5 se ha procedido al cálculo de la energía de activación [42].

La representación de  $\ln|q|$  frente a  $1/T_f$  da un gráfico de tipo Arrhenius.

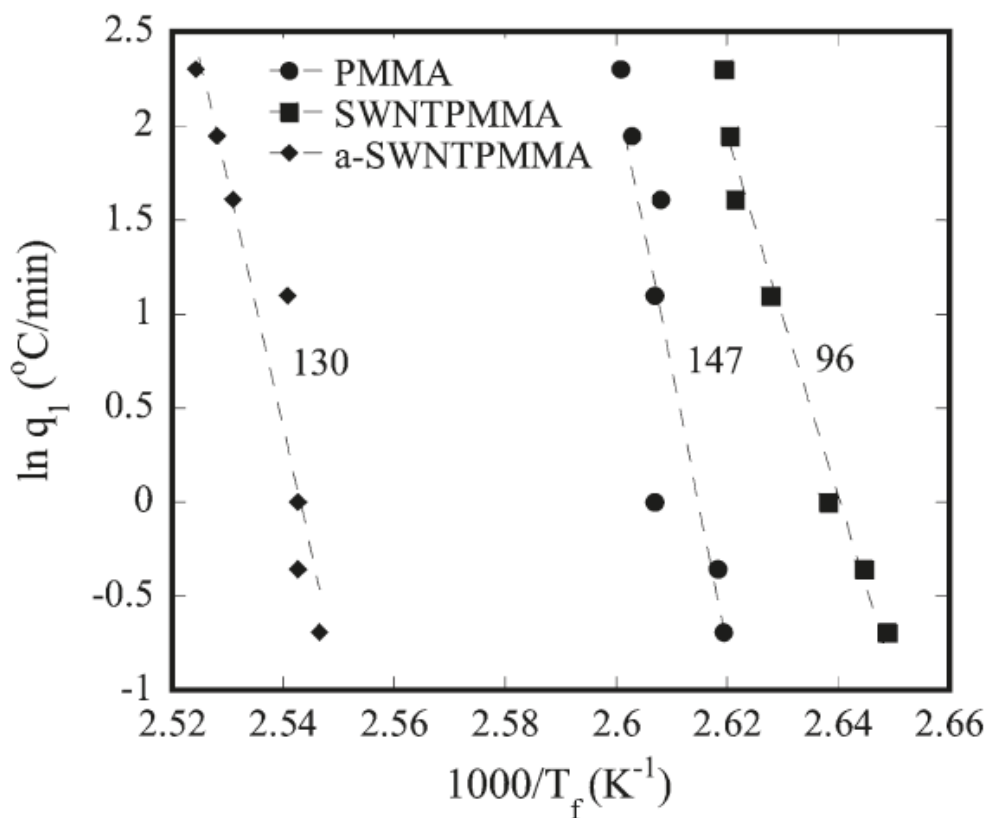


Figura 28. Velocidad de enfriamiento logarítmica en función de la inversa de la temperatura ficticia. Los valores de  $\Delta h/R$  vienen dados por las pendientes.

A partir de la pendiente de dichas gráficas y por aplicación de la ecuación 5 se ha calculado los valores de  $\Delta h^*/R$  así como el de  $\Delta h^*$  para las distintas muestras [35].

En la parte de resultados, daremos la representaciones una a una en lugar de todas en la misma como en la gráfica anterior, para evitar posibles superposiciones de una rectas sobre otras.

### **3.4. Procedimiento experimental seguido.**

#### **3.4.1. Calorimetría diferencial de barrido**

El estudio de las relajaciones estructurales consiste en analizar los cambios del valor de la  $T_g$  y la recuperación entálpica en función del tiempo de relajación del material. En nuestro caso nos hemos limitado a investigar este fenómeno mediante ciclos de enfriamiento-calentamiento. El protocolo experimental seguido consiste en hacer un barrido de calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  después de enfriar la muestra a diferentes velocidades (las velocidades de enfriamiento elegidas fueron de  $0,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $1,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $5,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  y  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ). Antes de realizar este barrido se toma la precaución de borrar la historia térmica del material llevándolo a una temperatura superior de su supuesta  $T_g$ . Así, las muestras fueron termostalizadas a  $50^{\circ}\text{C}$  durante un minuto antes de ser calentadas a  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  hasta  $160^{\circ}\text{C}$ . Después de dos minutos a  $160^{\circ}\text{C}$  se enfriaron a  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  hasta  $50^{\circ}\text{C}$  donde la muestra se estabiliza durante un minuto y luego se procede al calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  durante el cual se evalúa la  $T_g$  del material. Los criterios elegidos para evaluar la  $T_g$  fueron el de la media altura del incremento de la capacidad calorífica notado ( $1/2 \Delta C_p$ ), que corresponde en el punto de la curva donde el cambio del calor específico es la mitad de la transición completa, y el de la temperatura ficticia notada  $T_{gf}$  que corresponde al punto de la curva de la entalpía donde ocurre el cambio de pendiente.

#### **3.4.2. Espectroscopía de fluorescencia.**

Se realizaron espectros de emisión en estado estacionario utilizando un fluorímetro Endimburgh LS900. Se utilizó el horno de un DSC PE 7 para controlar la temperatura y predeterminar las rampas de temperatura. Los espectros fueron recogidos utilizando una fibra óptica bifurcada acoplada a ambos equipos DSC y fluorímetro. En el siguiente esquema se representa el montaje:

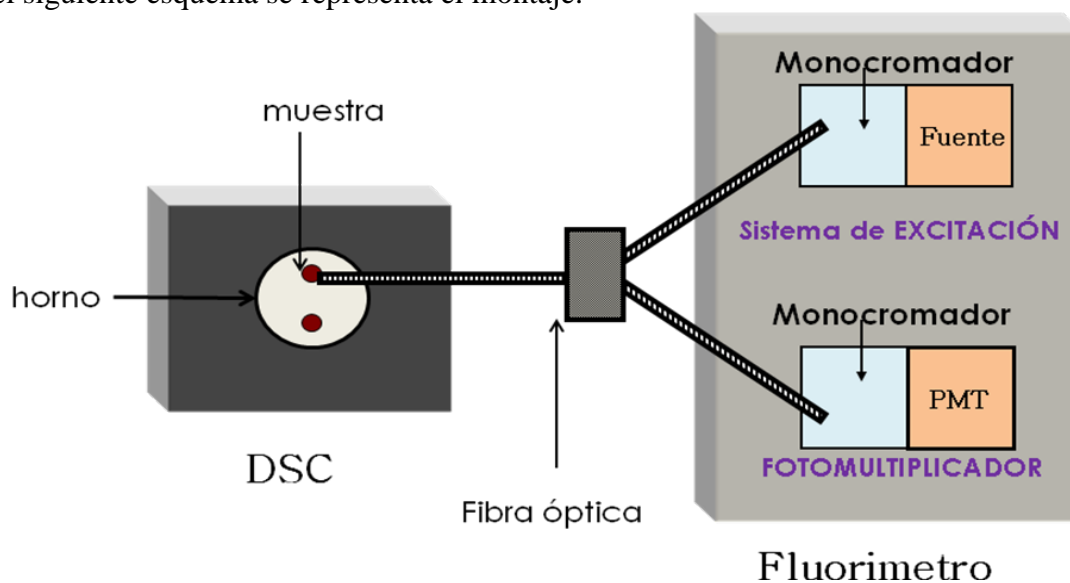


Figura 29. Esquema del montaje DSC+Fibra óptica+Fluorímetro



Todos los espectros fueron realizados excitando a 350 nm (máximo de excitación del fluoróforo utilizado, dansilo, para un intervalo de longitud de onda de emisión entre 360 y 670 nm)

Dos tipos de medidas fueron realizados en función de la temperatura: en calentamiento y aumentando la temperatura en intervalos de temperatura entre 5 y 3 °C, y estabilizando la muestra en cada step, y en enfriamiento continuo a una velocidad predeterminada. A continuación se detallan ambos métodos

#### **3.4.2.1. Fluorescencia step by step.**

Se utilizó el método *step by step* o de paso para determinar la T<sub>g</sub>. Fue medida en calentamiento, previamente a lo cual se borró la historia térmica del material. Para ello, la muestra se calentó a 10°C.min<sup>-1</sup> hasta 170°C y se mantiene 5 min. A continuación se enfría rápidamente a 100°C.min<sup>-1</sup> hasta 45°C donde la muestra se estabiliza durante dos minutos y luego se procede al calentamiento durante el cual se registra la fluorescencia. El barrido de temperatura en escalón que seguimos se basó en el siguiente protocolo: de 50°C a 90°C, se incrementa la temperatura en un escalón de 5°C; de 90°C a 135°C, los incrementos fueron de 3°C; y de 135°C a 180°C, se vuelve a escalones de 5°C. Antes de registrar el espectro de emisión a cada temperatura, se dejó estabilizar la muestra durante 2 min.

#### **3.4.2.2. Fluorescencia en enfriamiento continuo a velocidad constante.**

Los espectros de emisión se registraron seleccionando tres velocidades de enfriamiento: 0.2, 1 y 2°C/min. Las medidas se realizaron en enfriamiento, desde 170 °C hasta 45 °C. Estas medidas fueron realizadas *in situ* durante el enfriamiento para medir las variaciones en la emisión de fluorescencia para cada velocidad de enfriamiento, q<sub>2</sub>. A velocidad de enfriamiento más lenta, el polímero tendrá la posibilidad de relajarse con mayor facilidad. La temperatura de transición, también dependerá de la velocidad de enfriamiento, al igual que en el DSC.

El uso de la técnica de fluorescencia es una ventaja con respecto a las técnicas calorimétricas, puesto que se puede registrar durante el enfriamiento el estado de relajación estructural para cada temperatura, mientras que en las técnicas convencionales como el DSC, lo que se registra es la traza en calentamiento, después del enfriamiento para cada q<sub>1</sub>

#### **3.4.2.3. Fluorescencia a temperatura constante.**

También se registraron espectros de emisión a tres temperaturas por debajo de la transición vítrea en función del tiempo, como veremos más adelante no se obtuvo ningún resultado concreto. En este caso, se mantiene la muestra durante una hora de tiempo a una temperatura constante próxima a la temperatura de transición vítrea (elegimos 100, 105 y 110°C) durante el cual se registra un máximo de espectros de fluorescencia posible (en nuestro caso tomamos espectros cada 5 minutos).



## **Capítulo 4**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente cuadro aparecen reflejadas, a modo de resumen, todas las muestras con un código asociado a cada muestra. Este código será utilizado a partir de ahora con el objeto de proporcionar una identificación sencilla de las muestras, de manera que no se induzca a error a la hora de hacer referencia a cada una de ellas.

Código de la muestra	% de nanopartículas de Sí	Localización del marcador
DGEBA	0	Matriz
N1D	1	Matriz
N2D	2	Matriz
N5D	5	Matriz
N1AD	1	Interfase
N2AD	2	Interfase
N5AD	5	Interfase

Tabla 3. Códigos de las muestras utilizadas.

Y en la siguiente figura, se esquematiza la localización de la sonda en el sistema:

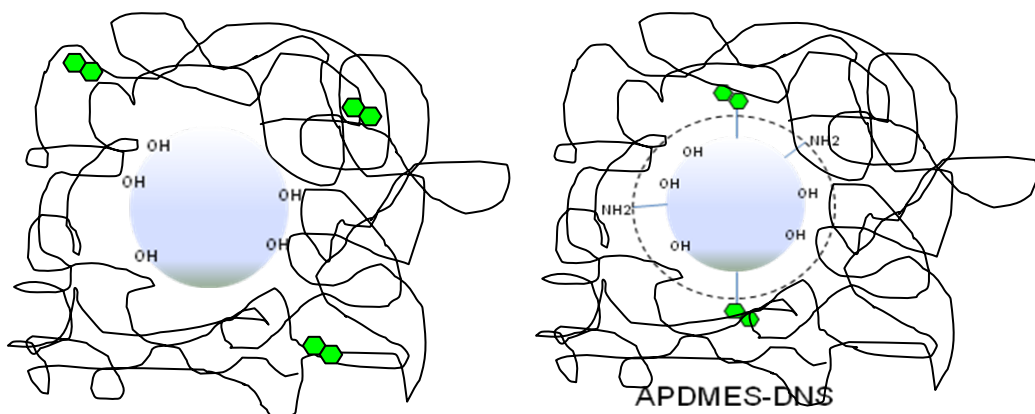


Figura 30. a) Dansilo en la matriz polimérica (epoxi) y b) Dansilo en la interfase, enlazado covalentemente al agente de acoplamiento aminopropilsilano (APDMES).



## **4.1. Procesos de relajación estructural por calorimetría diferencial de barrido o DSC.**

### **4.1.1. Procedimiento experimental seguido en el DSC.**

El protocolo experimental seguido, como dijimos, antes consiste en un barrido de calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  después de enfriar la muestra a diferentes velocidades. Las velocidades de enfriamiento elegidas para este trabajo son de  $0,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $1,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $2,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ,  $5,0^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  y  $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Entre cada barrido, la muestra es termostatzada a  $50^{\circ}\text{C}$  o  $160^{\circ}\text{C}$  durante un minuto.

En el siguiente punto mostraremos los termogramas donde se observan las relajaciones estructurales producidas en el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento.

El procedimiento seguido con todas las muestras fue el siguiente:

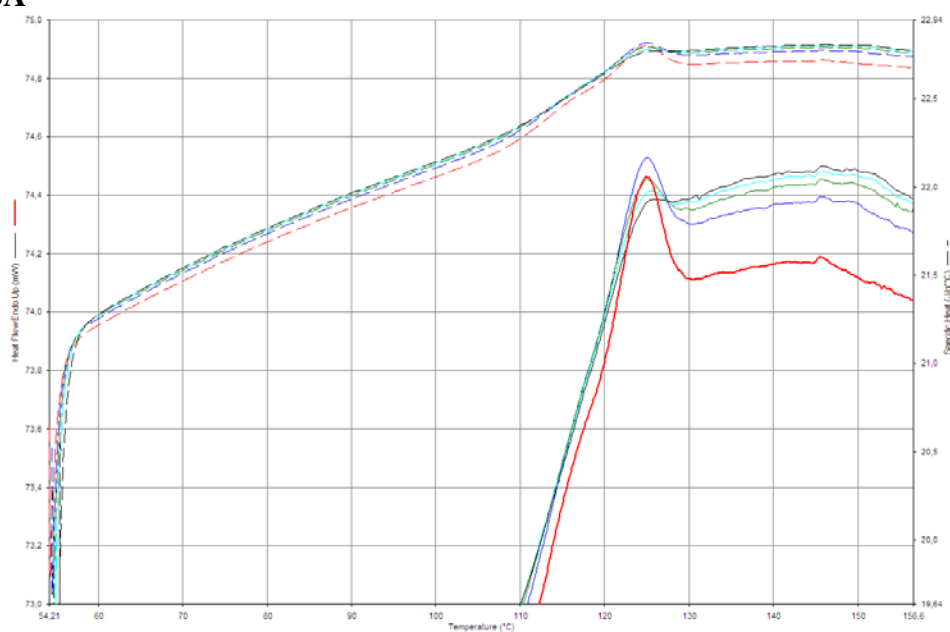
- 1) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 2) Hold for 2.0 min at  $160.00^{\circ}\text{C}$
- 3) Cool from  $160.00^{\circ}\text{C}$  to  $50.00^{\circ}\text{C}$  at  $0.50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
  
- 4) Hold for 1.0 min at  $50.00^{\circ}\text{C}$
- 5) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 6) Hold for 2.0 min at  $160.00^{\circ}\text{C}$
- 7) Cool from  $160.00^{\circ}\text{C}$  to  $50.00^{\circ}\text{C}$  at  $1.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
  
- 8) Hold for 1.0 min at  $50.00^{\circ}\text{C}$
- 9) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 10) Hold for 2.0 min at  $160.00^{\circ}\text{C}$
- 11) Cool from  $160.00^{\circ}\text{C}$  to  $50.00^{\circ}\text{C}$  at  $2.50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
  
- 12) Hold for 1.0 min at  $50.00^{\circ}\text{C}$
- 13) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 14) Hold for 2.0 min at  $160.00^{\circ}\text{C}$
- 15) Cool from  $160.00^{\circ}\text{C}$  to  $50.00^{\circ}\text{C}$  at  $5.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
  
- 16) Hold for 1.0 min at  $50.00^{\circ}\text{C}$
- 17) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 18) Hold for 2.0 min at  $160.00^{\circ}\text{C}$
- 19) Cool from  $160.00^{\circ}\text{C}$  to  $50.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$
  
- 20) Hold for 1.0 min at  $50.00^{\circ}\text{C}$
- 21) Heat from  $50.00^{\circ}\text{C}$  to  $160.00^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$



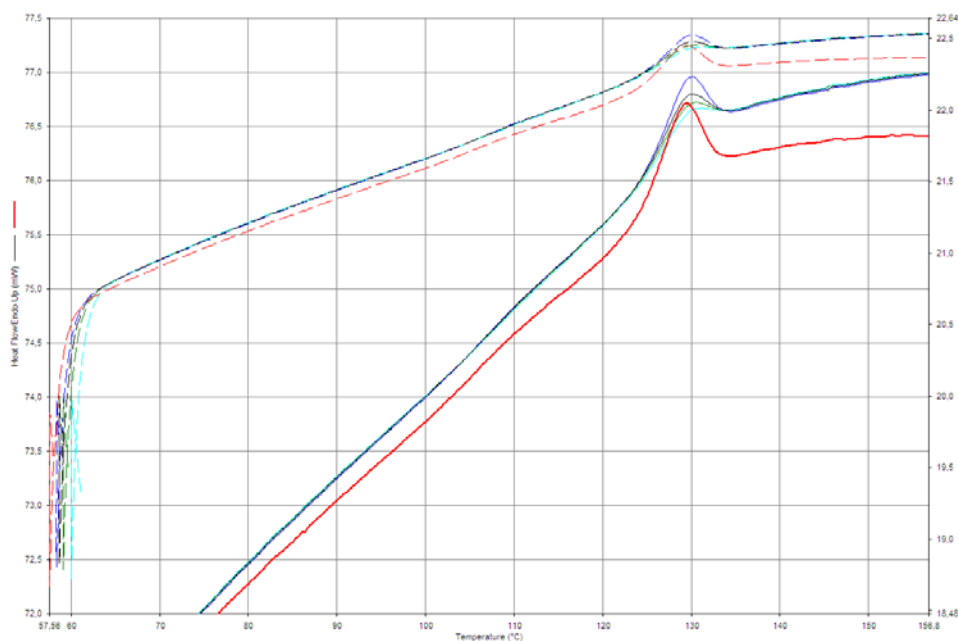
#### 4.1.2. Relajación estructural durante el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento.

A continuación se exponen las gráficas obtenidas por DSC para las distintas muestras durante el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento. En ellas se observan claramente los fenómenos asociados a la relajación estructural. En el punto 4.1.4 se detallan todos los datos extraídos para cada muestra para cada velocidad de enfriamiento.

##### DGEBA

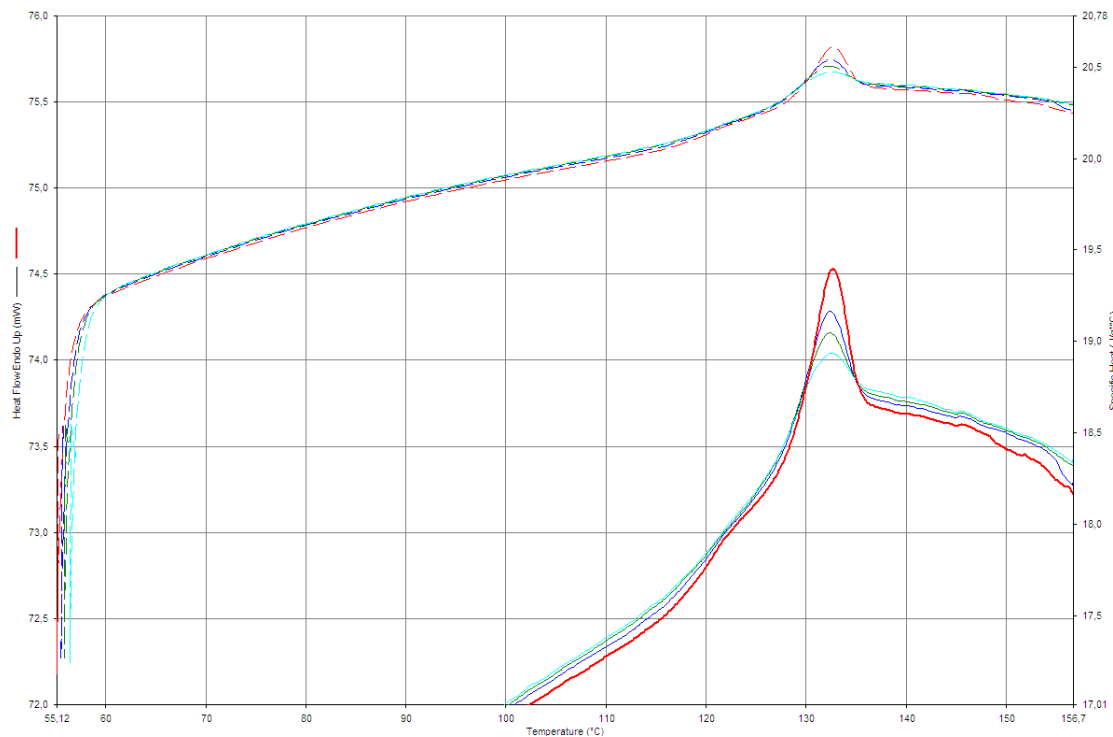


##### N1D

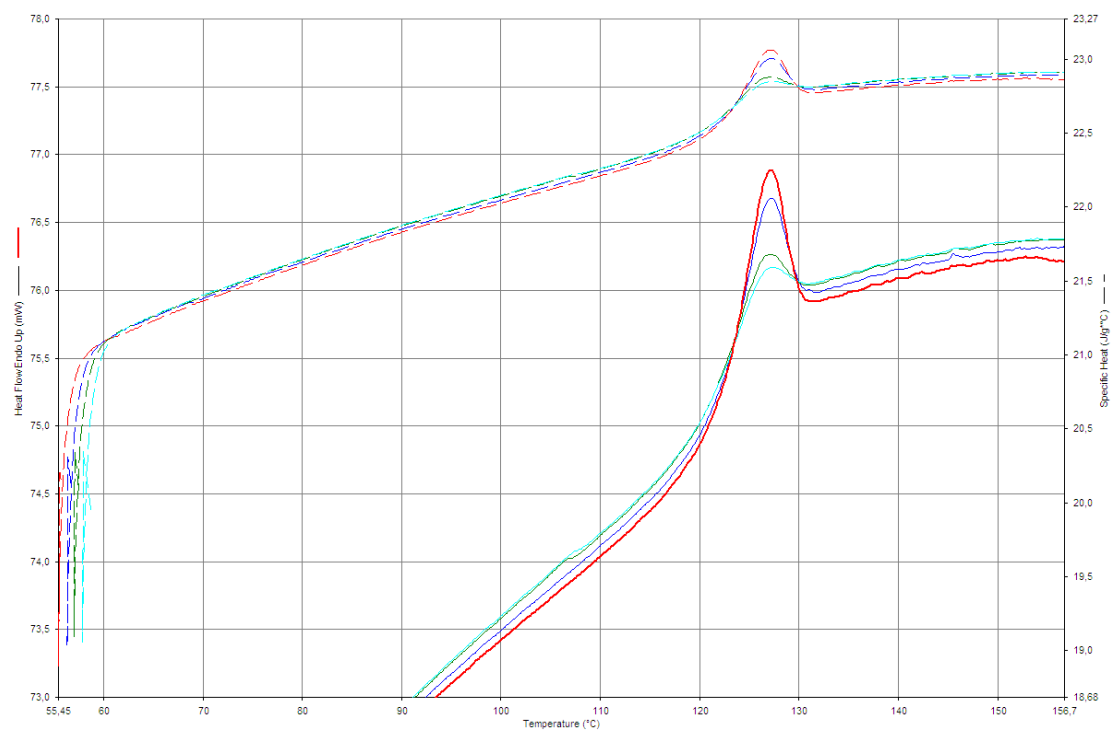




## N2D

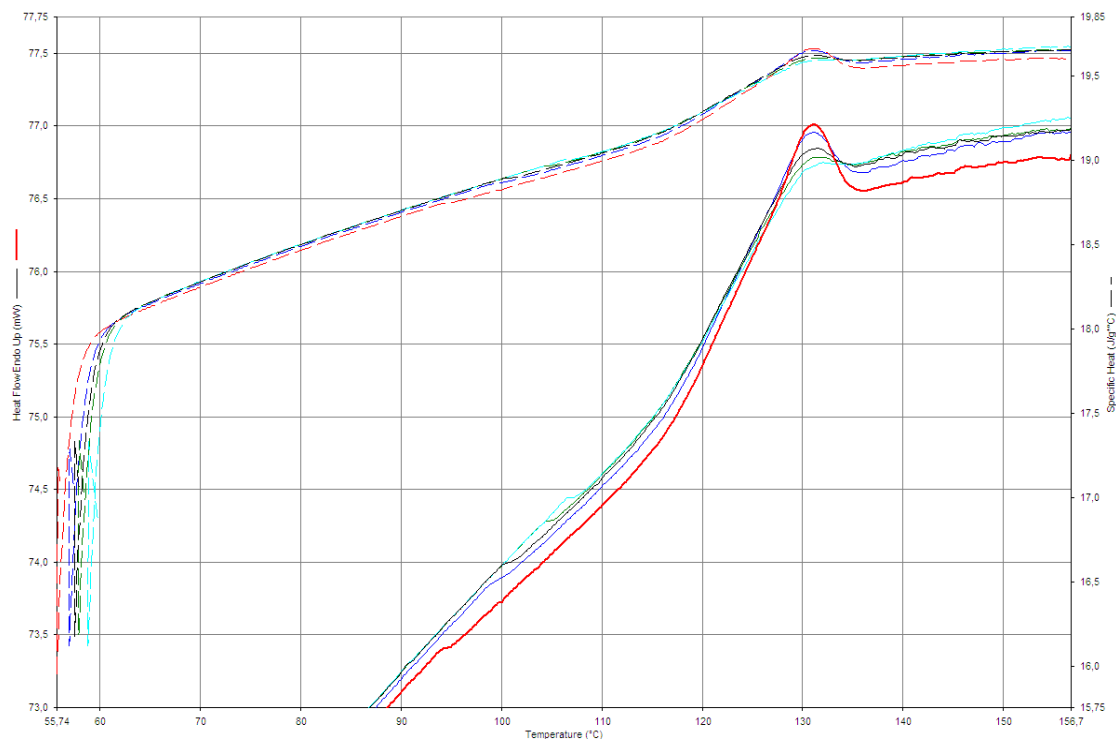


## N5D

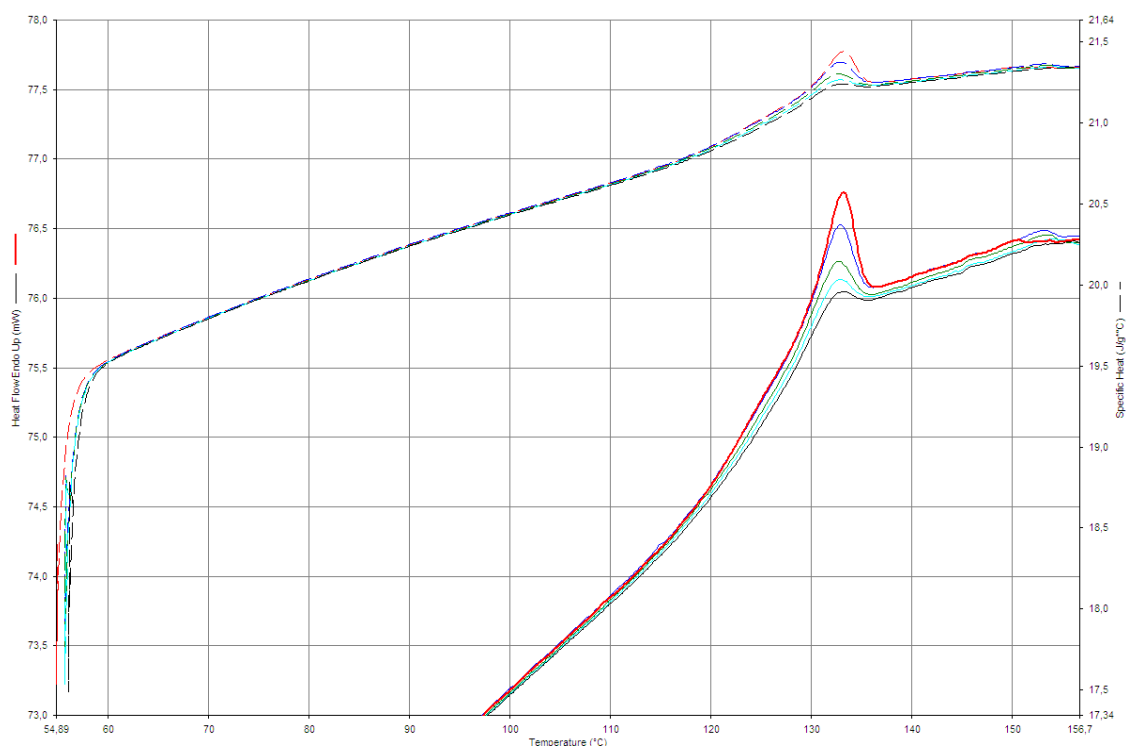




## N1AD

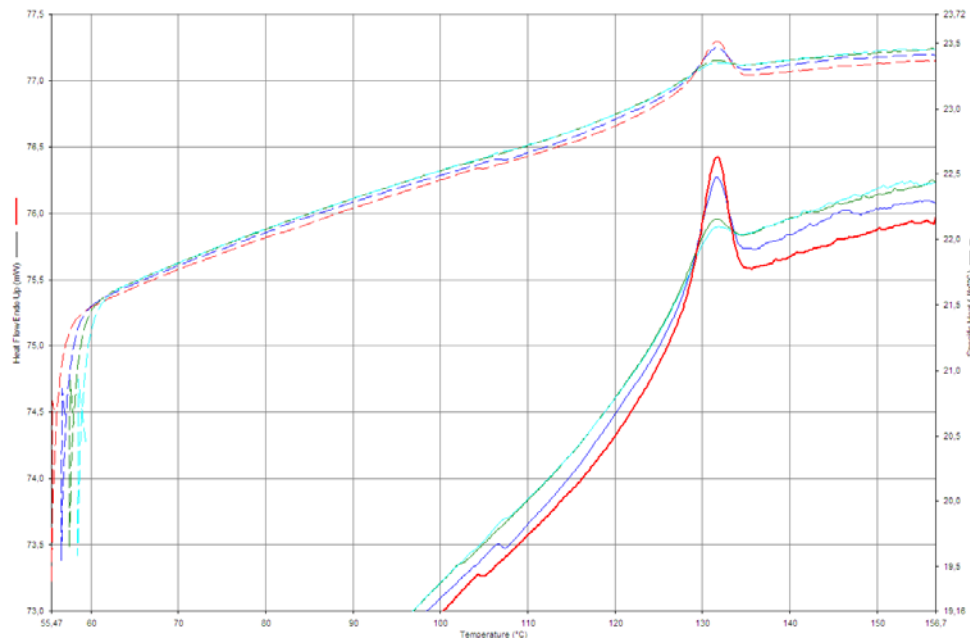


## N2AD





## N5AD



La observación de las curvas DSC nos lleva a remarcar los siguientes hechos:

- En todas las muestras se observa la aparición del pico endotérmico característico de la relajación estructural.
- Este pico aparece superpuesto a la  $T_g$ , "*overshoot peak*", no apareciendo los denominados picos sub- $T_g$  que pueden aparecer cuando el material ha sido enfriado a velocidades altas.
- La forma del pico endotérmico que presenta el Nx<sub>D</sub> y el Nx<sub>AD</sub> son similares para las mismas concentraciones de nanopartículas, y a medida que aumenta esa concentración de nanopartículas lo hace también la amplitud del pico endotérmico.
- A medida que aumenta  $q_i$  disminuye la magnitud del pico endotérmico obtenido en el enfriamiento.
- La temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico disminuye a medida que disminuye  $q_i$  pasando por un valor mínimo a una determinada  $q_i$  para a continuación volver a aumentar.



#### 4.1.3. Cinética de la relajación estructural: Energía aparente de activación.

A partir de los valores de la temperatura ficticia (tabla 5) y de la ecuación 5 se ha procedido al cálculo de la energía de activación.

La representación de  $\ln |q|$  frente a  $1/T_f$  da un gráfico de tipo Arrhenius. Para las distintas muestras dichas representaciones se pueden observar en las figuras 31 a 37. A partir de la pendiente de dichas gráficas y por aplicación de la ecuación 5 se ha calculado los valores de  $\Delta h^*/R$  así como  $\Delta h/R$  \* para los distintos poliésteres. Dichos resultados se dan en la tabla 4.

##### DGEBA

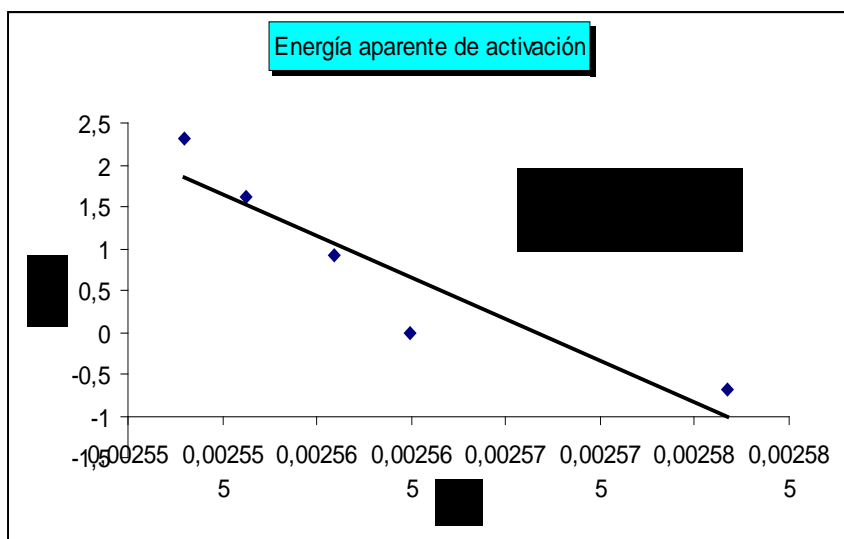


Figura 31.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el DGEBA.

##### N1D

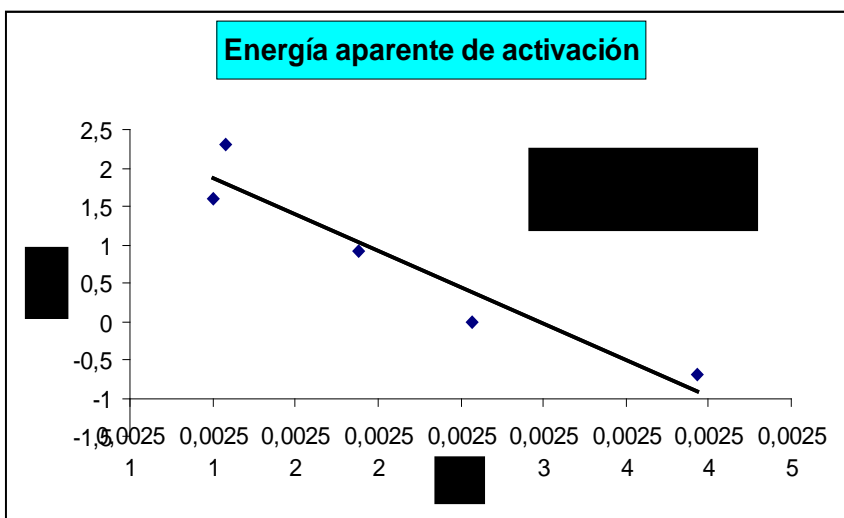


Figura 32.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N1D.



N2D

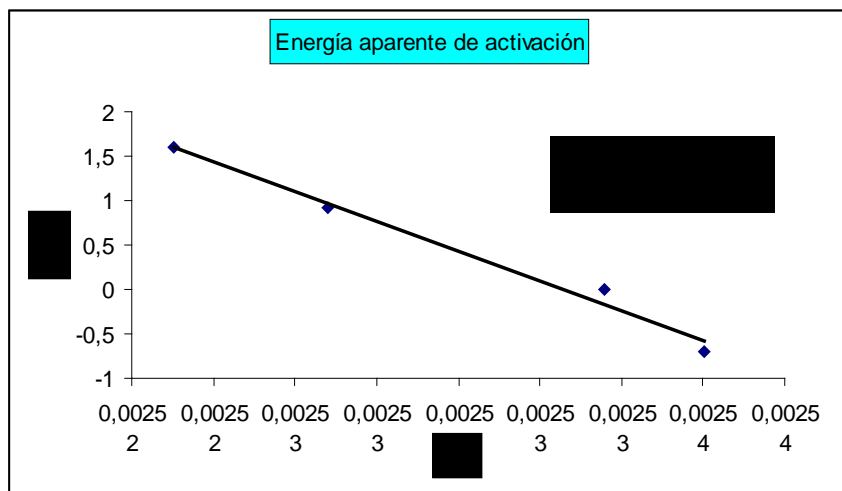


Figura 33.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N2D.

N5D

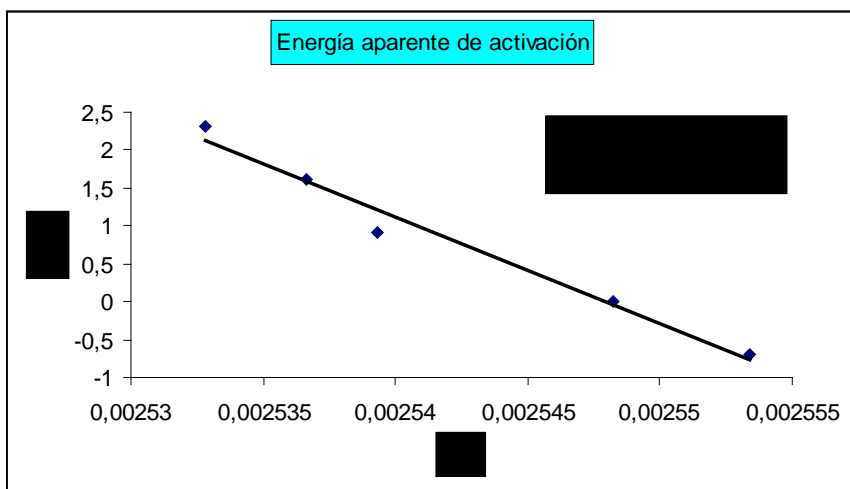


Figura 34.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N5D..

N1AD

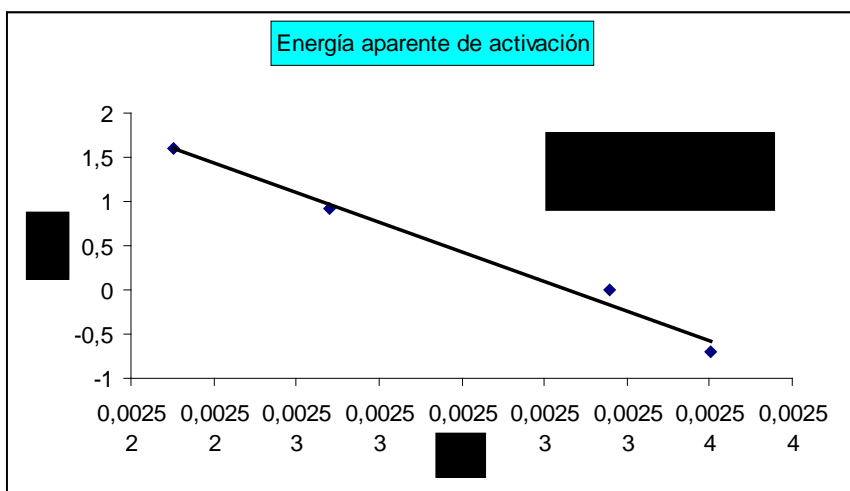


Figura 35.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N1AD.





## N2AD

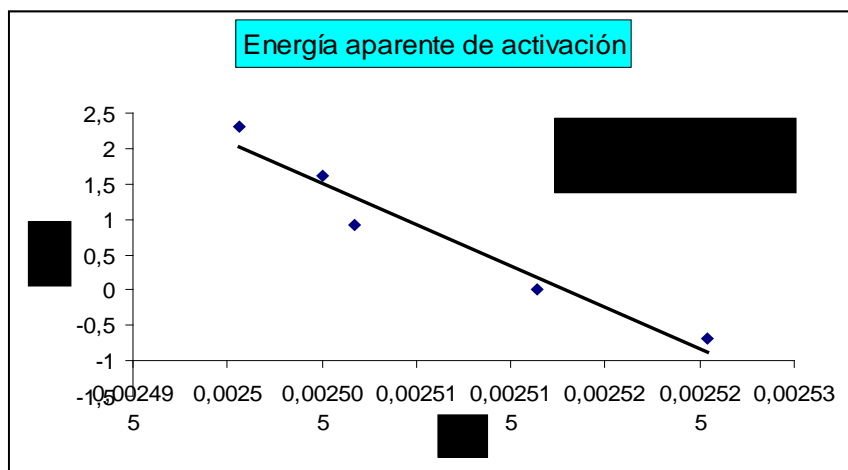


Figura 36.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N2AD.

## N5AD

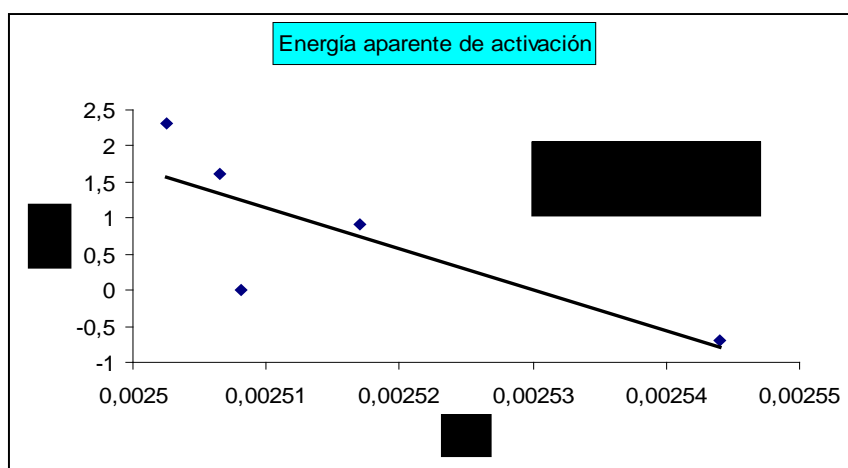


Figura 37.  $\ln(q)$  frente a  $1/T_f$  para el N5AD.

TABLA COMPARATORIA

MUESTRA	$\Delta h^*/R$ (kK)	$\Delta h^*$ (kJ/mol)
DGEBA	99,516	826,679
N1D	94,578	785,659
N2D	167,537	1391,729
N5D	140154	1164,259
N1AD	167,537	1391,729
N2AD	117,398	975,225
N5AD	56,495	469,303

Tabla 4. Valores de la energía de activación para las distintas muestras.



De los resultados obtenidos en la tabla 4 se observa:

- El compuesto con una menor energía de activación es el N5AD y el compuesto con la mayor energía de activación es el N2D.
- Los nanocompuestos con el marcador localizado en la matriz (NxD) presentan valores de energía aparente de activación mayores que los nanocompuestos con el dansilo anclado en la interfase.
- La pendiente de todas las rectas es negativa, como no podía ser de otra manera.



#### 4.1.4. Resumen de datos obtenidos por DSC para cada muestra.

A continuación mostramos los datos obtenidos por DSC para cada muestra a cada una de las velocidades de enfriamiento (Tabla 5).

##### DGEBA

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
0,5	116,87	114,33	125,21	0,278
1,0	119,07	116,88	125,42	0,194
2,5	119,19	117,49	125,71	0,299
5,0	119,84	118,20	125,80	0,272
10,0	119,98	118,70	125,98	0,233

##### N1D

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
0,5	124,98	120,80	129,21	0,716
1,0	125,83	122,93	130,13	0,168
2,5	125,71	124,01	130,62	0,140
5,0	126,67	125,40	131,27	0,157
10,0	126,69	125,58	131,94	0,481

##### N2D

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
0,5	129,03	125,32	133,13	0,177
1,0	128,98	125,70	132,93	0,175
2,5	128,82	126,57	132,68	0,172
5,0	128,66	126,79	132,51	0,171
10,0	128,91	127,75	132,47	0,170



### N5D

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔCp (J/g°C)
0,5	122,66	118,64	127,23	0,274
1,0	123,11	119,43	127,51	0,241
2,5	123,06	120,81	127,67	0,225
5,0	123,15	121,22	128,01	0,198
10,0	123,25	121,82	128,09	0,207

### N1AD

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔCp (J/g°C)
0,5	124,65	121,32	131,80	0,262
1,0	124,38	121,70	131,70	0,242
2,5	124,62	122,76	131,83	0,205
5,0	124,89	123,35	131,67	0,193
10,0	123,71	120,86	131,52	0,147

### N2AD

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔCp (J/g°C)
0,5	125,96	122,98	133,81	0,268
1,0	126,94	124,39	133,22	0,261
2,5	127,80	125,93	133,03	0,221
5,0	127,90	126,20	132,94	0,260
10,0	128,13	126,90	132,91	0,238

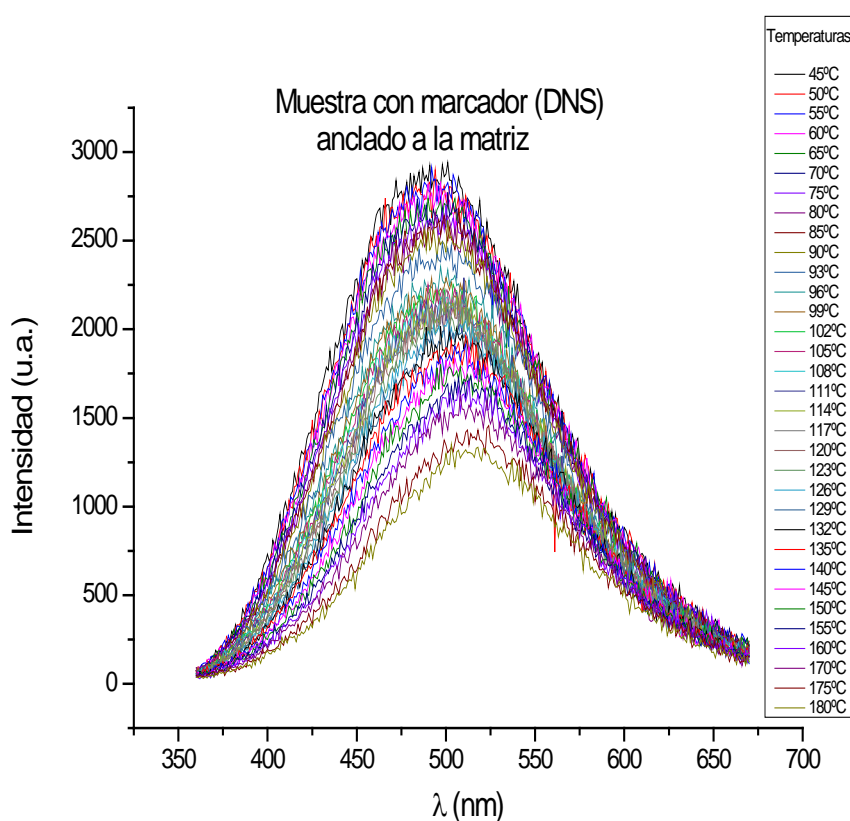
### N5AD

q (°C/min)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	ΔCp (J/g°C)
0,5	127,29	123,07	131,72	0,189
1,0	128,11	125,70	131,95	0,207
2,5	126,88	124,29	131,82	0,159
5,0	127,71	125,97	131,86	0,157
10,0	127,87	126,59	132,03	0,160

## **4.2. Estudio de transiciones vítreas por fluorescencia.**

### **4.2.1. Análisis de los espectros de fluorescencia.**

En las figuras 38, 39 y 40 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de emisión de fluorescencia para distintas temperaturas correspondientes a tres de las muestras analizadas, donde se pueden apreciar dos fenómenos asociados al aumento de temperatura. En la figura 38 se ha representado la evolución del espectro de fluorescencia en función de la temperatura, para un experimento completo en una muestra de material compuesto, con el marcador en la matriz. En ella, se ha representado la intensidad en unidades arbitrarias, frente a la longitud de onda en nanómetros.



*Figura 36. Muestra DGEBA con el DNS en la matriz.*

Las figuras 39 y 40 son unas representaciones similares a la anterior para las muestras en las que el grupo fluorescente DNS estaba anclado a la matriz (N2D) y a la interfase (N2AD).

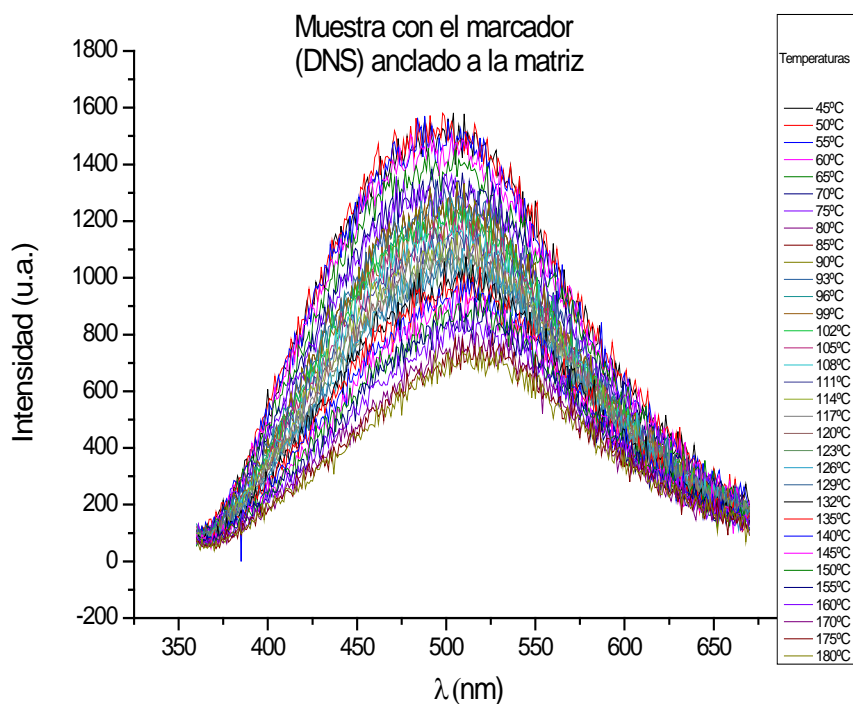


Figura 39. Muestra N2D con el DNS en la matriz.

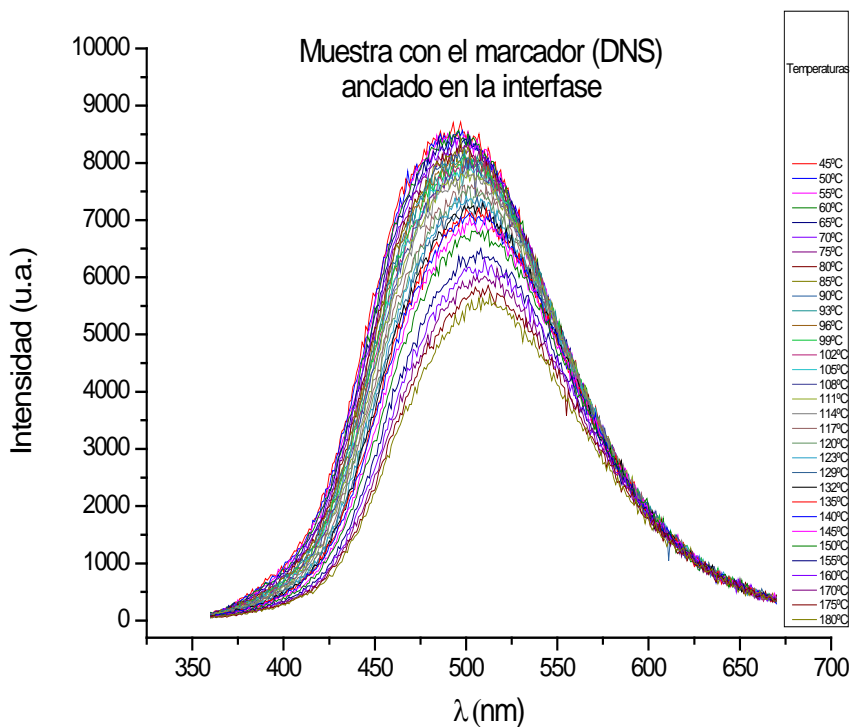


Figura 40. Muestra N2AD con el DNS en la interfase.



Los fenómenos anteriormente mencionados como consecuencia del aumento de la temperatura, en el caso de todas las muestras analizadas, son:

- Disminución de la intensidad de fluorescencia.
- Desplazamiento generalizado hacia el rojo (mayor longitud de onda).

El primer efecto puede ser justificado con el aumento de los procesos de desactivación no radiativos ( $\kappa$ ) atendiendo a la definición de rendimiento cuántico de fluorescencia:

$$Q = \frac{\Gamma}{(\Gamma + \kappa)} \quad (\text{Ecuación 7})$$

En esta ecuación al aumentar el denominador al hacerlo  $\kappa$ , disminuye el rendimiento cuántico y, en consecuencia, la intensidad de fluorescencia, pues ésta es proporcional a aquél.

El desplazamiento generalizado hacia el rojo presenta una interpretación más compleja, puesto que son varios los fenómenos que podrían contribuir a las variaciones espectrales por efecto de la temperatura, de nuestro sistema, por ejemplo:

- El cambio del valor de la constante dieléctrica.
- La variación del valor del índice de refracción.
- La disminución del tiempo de relajación del disolvente.
- El aumento de la población de los niveles vibracionales del estado fundamental del fluoróforo (DNS).

Se sabe que en medio fluido o poco viscoso, los desplazamientos termocrómicos originan desplazamientos globales hacia el azul. El hecho de que no se ponga de manifiesto este típico efecto termocrómico para el sistema en estudio, se podría explicar de forma general mediante la ecuación de Lippert:

$$U_a - U_f = \frac{2}{h \cdot c} \left( \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{(\mu_E - \mu_G)^2}{a^3} + \text{cte} \quad (\text{Ecuación 8})$$

La mayoría de las propiedades físicas de un polímero presentan una discontinuidad a la temperatura de transición vítrea. Para sistemas rígidos o altamente viscosos como la resina epoxi que forma parte de nuestro sistema en estudio, es razonable pensar que el valor del índice de refracción,  $n$ , vaya a presentar cambios despreciables antes de que se alcance la temperatura de transición vítrea, ya que el “ $n$ ” está directamente relacionado con cambios en la densidad del medio [39], y en esta región de temperaturas, la variación de la densidad es muy baja. Por otro lado, en una resina epoxi y a temperaturas inferiores a la  $T_g$ , la constante dieléctrica se mantiene prácticamente constante con la temperatura [42]. Además, el cambio en esta constante



dieléctrica después de la  $T_g$ , es relativamente pequeño comparado con un cambio en el índice de refracción.

Por lo tanto, estas suposiciones basadas en hechos experimentales, implicarían variaciones no apreciables en el desplazamiento de Stokes aplicando la ecuación de Lippert, lo cual nos ayuda a entender que en sistemas rígidos, no se ponga de manifiesto el típico desplazamiento al azul de la emisión fluorescente, asociado a fluoróforos inmersos en disolventes convencionales. Además, hay que tener en cuenta que en nuestro caso, si se considera a la matriz polimérica como el disolvente del marcador, los procesos de relajación del disolvente no podrán desarrollarse debido a la rigidez del medio [25]. En consecuencia, para el sistema rígido o altamente viscoso, como el nuestro, los desplazamientos termocrómicos se han transformado en desplazamientos batocrómicos (hacia el rojo).

Por otro lado, una disminución del tiempo de relajación del disolvente debería dar lugar a un acoplamiento dipolar más efectivo entre las moléculas del disolvente y el estado excitado del fluoróforo. Este efecto produciría una mayor estabilización del estado excitado y por tanto una emisión desplazada al rojo. Sin embargo, no parece razonable, en un medio rígido, justificar los desplazamientos batocrómicos en términos del mecanismo de relajación del disolvente, pues el tiempo de reorientación de los dipolos del disolvente debe de ser mucho mayor que el tiempo de vida de fluorescencia del estado excitado. En este sentido, es poco probable que se produzca una estabilización del estado excitado por acoplamiento dipolar con los dipolos del disolvente [43].

Atendiendo a los argumentos anteriores, la única explicación que se encuentra para los desplazamientos observados al rojo, en nuestro sistema, estaría basada en el aumento de la población en los niveles vibracionales más altos del estado fundamental, lo cual produciría una disminución de la energía de la transición que origina la emisión fluorescente.

Los parámetros fotofísicos que se van a estudiar en este trabajo, como mencionamos anteriormente, son la intensidad integrada de fluorescencia ( $I_{int}$ ) y el primer momento asociado a la banda de emisión fluorescente en número de ondas.

La intensidad integrada se define como el área bajo el espectro de emisión, que vendría dado por:

$$I_{int} = \sum I(\nu_i) \quad (\text{Ecuación 9})$$

El primer momento o el promedio del número de ondas de la banda de emisión al considerarla como una distribución de intensidades se puede obtener a partir de la relación:

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

donde  $I(\nu_i)$  es la intensidad de fluorescencia para el número de ondas igual a  $\nu_i$ .





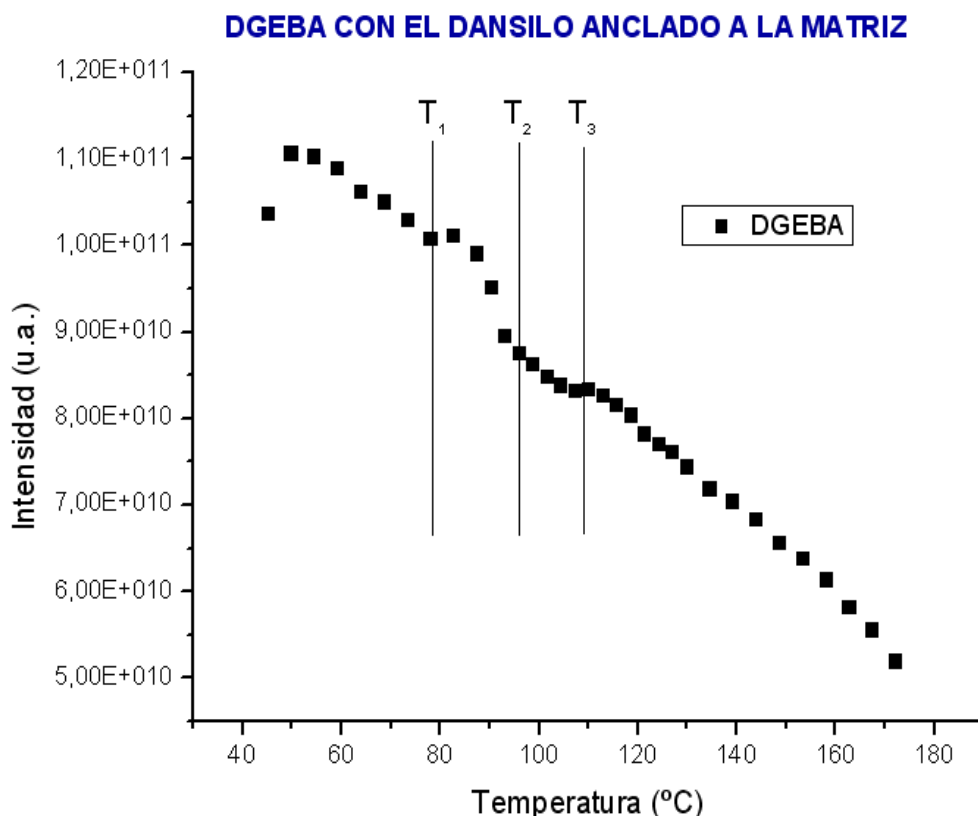
## **4.2.2. Fluorescencia step by step: Análisis de la evolución de los parámetros fotofísicos con la temperatura.**

### **4.2.2.1. Estudios comparativos con el marcador en la matriz.**

#### **4.2.2.1.1. Intensidad integrada.**

Estudios llevados a cabo, hasta el momento, con sistemas poliméricos en los que se encontraban inmersos marcadores fluorescentes, constatan que puede existir una dependencia particular de la intensidad integrada de fluorescencia con la temperatura. En este tipo de representaciones pueden aparecer cambios bruscos en la tendencia de las mismas, que se asocian a cambios bruscos en el índice de refracción de la muestra producidos por alguna transición.

Las siguientes figuras reflejan la evolución de la intensidad integrada de fluorescencia con la temperatura correspondiente a las muestras DGEBA, N1D, N2D y N5D, todas ellas con el marcador en la matriz. En todas las gráficas se puede observar un comportamiento típico de polímeros con un cambio brusco en el valor de la intensidad que se atribuye a la transición vítrea del polímero.



*Figura 41. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra DGEBA con el DNS anclado a la matriz.*

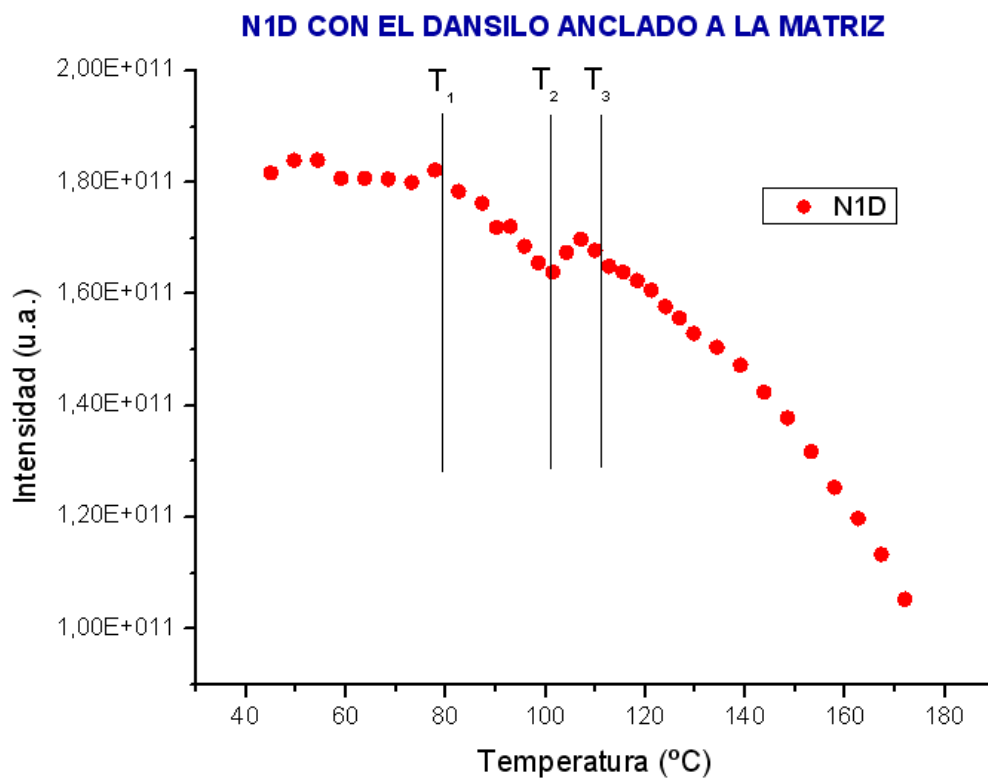


Figura 42. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N1D con el DNS anclado a la matriz.

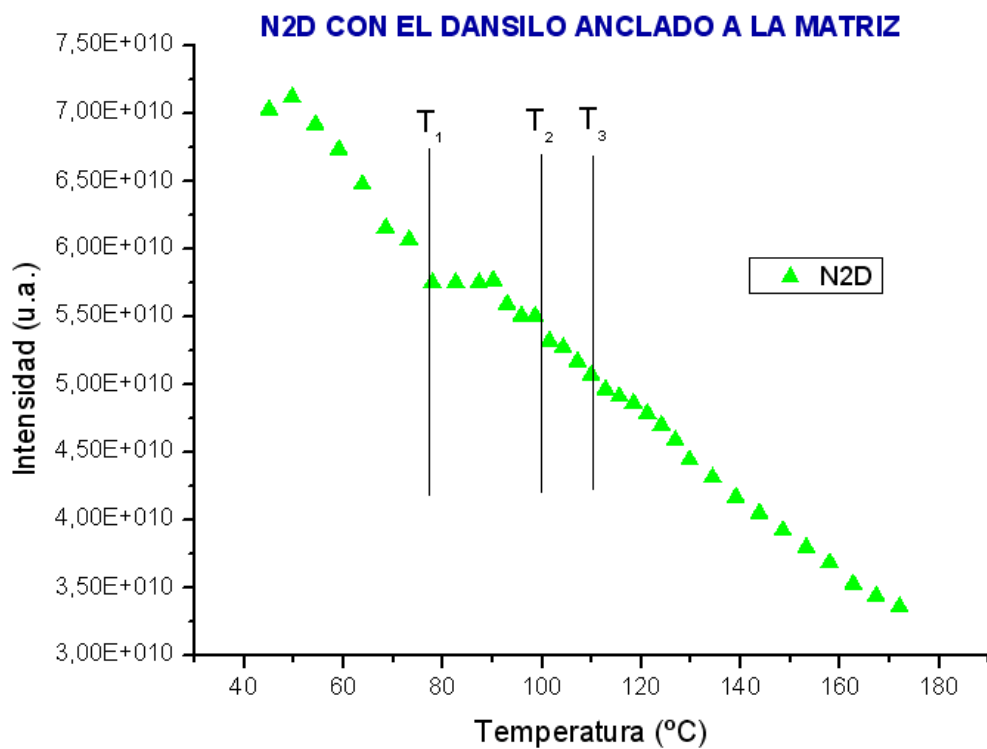


Figura 43. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N2D con el DNS anclado a la matriz.

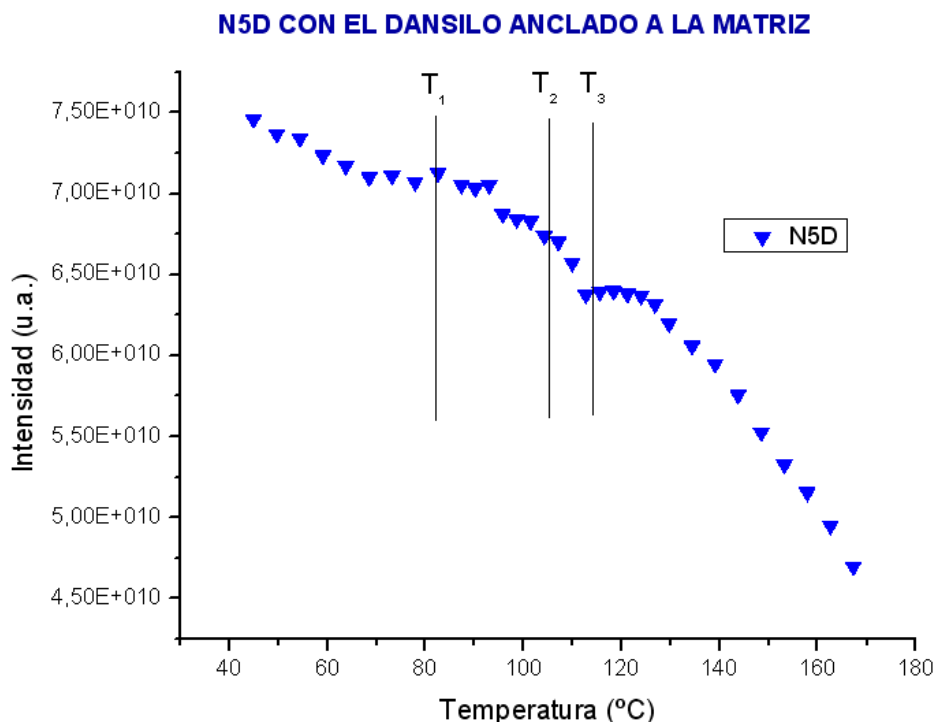


Figura 44. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N5D con el DNS anclado a la matriz.

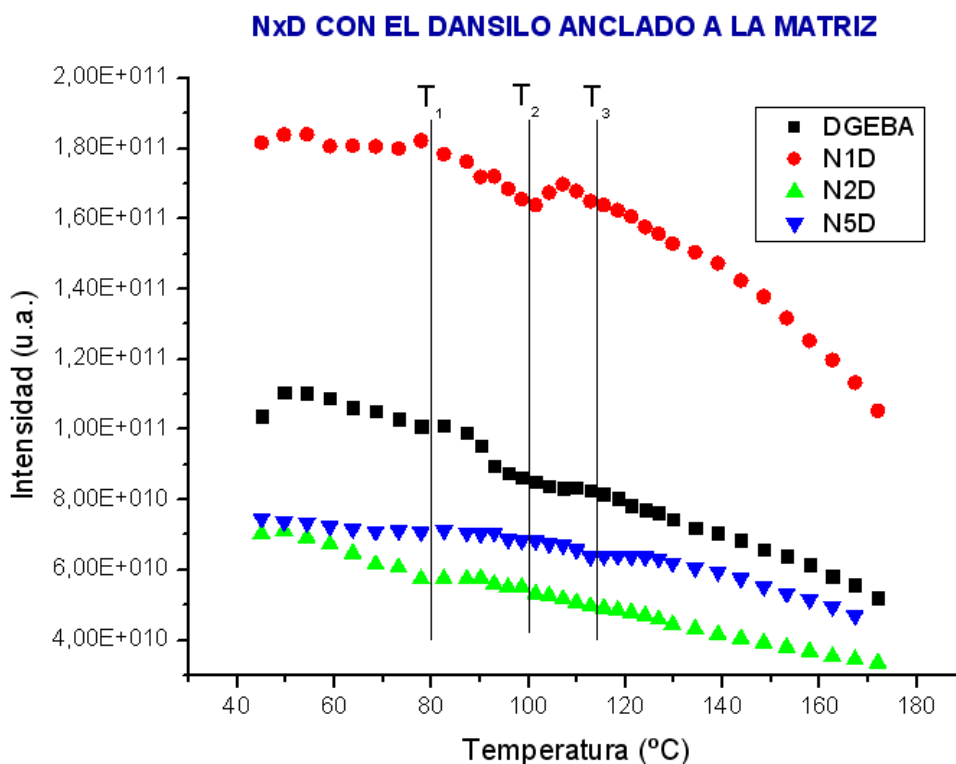


Figura 45. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D, N2D y N5D con el DNS anclado a la matriz.



En las figuras se puede observar un comportamiento similar para todas las muestras, lo cuál es lógico, puesto que se trata en los todos los casos de información que proviene del mismo tipo de entorno, la matriz epoxi.

Para temperaturas inferiores a  $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cambio de la intensidad de fluorescencia con la temperatura es pequeño. En esta región, teniendo en cuenta la expresión para el rendimiento cuántico de fluorescencia (ecuación 1), se puede suponer que la constante de fluorescencia es mucho mayor que la constante de desactivación por procesos no radiactivos ( $\Gamma \gg k$ ). De este modo, la dependencia de la intensidad de fluorescencia con la temperatura, se asocia principalmente a cambios en el índice de refracción originados por reorientaciones electrónicas, ya que, en general, éstos son muy pequeños en la zona de bajas temperaturas en la que nos encontramos.

Por encima de  $T_3 = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la intensidad de fluorescencia presenta también una disminución con la temperatura asociada fundamentalmente al aumento de los procesos de desactivación no radiactivos mencionados con anterioridad. Haciendo referencia de nuevo a la ecuación 1, es posible que en este régimen de altas temperaturas  $\Gamma \ll k$ , pudiéndose realizar la siguiente aproximación.

$$Q = \frac{\Gamma}{(\Gamma+k)} \approx \frac{\Gamma}{k} \cong If \quad (\text{Ecuación 11})$$

Esta expresión confirmaría que en el intervalo de altas temperaturas (a partir de  $T_3$ ), la dependencia de la intensidad con la temperatura debería de estar dominada por los procesos de desactivación no radiactiva.

Por otro lado, en el intervalo de temperaturas entre  $T_1$  y  $T_3$ , en partículas para la temperatura  $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , existe un cambio brusco en la evolución de la intensidad de fluorescencia. Este hecho se puede entender teniendo en cuenta la contribución de cada uno de los dos efectos descritos anteriormente.

Si en la matriz tiene lugar una transición térmica que origine cambios bruscos en su índice de refracción, estos se traducirán en cambios de la intensidad de emisión como los que muestran en las figuras anteriores entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Este resultado sugiere que en dicho intervalo térmico debe existir un proceso de relajación en el sistema como por ejemplo, la transición vítrea.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las mismas muestras anteriores, cuando se analizan los desplazamientos espectrales con la temperatura, tomando como parámetro de análisis el valor del primer momento,  $\langle \nu \rangle$ .



#### 4.2.2.1.2. Primer momento del espectro de emisión en número de ondas.

En las figuras siguientes se representan el valor del primer momento en función de la temperatura para las muestras anteriormente estudiadas. La variación de este parámetro refleja de forma más clara el desplazamiento batocrómico observado en los espectros de emisión de fluorescencia de la figura 41, 42, 43 y 44.

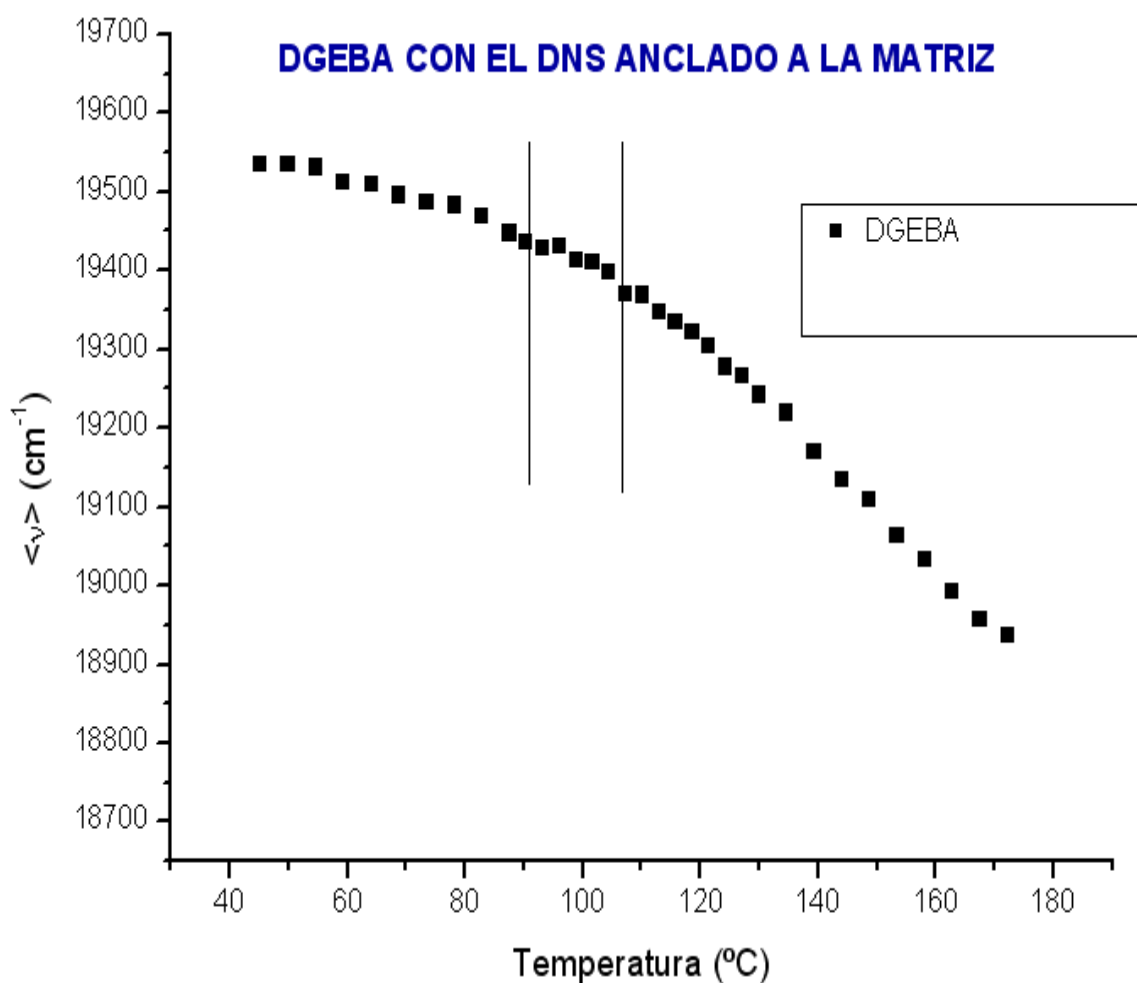


Figura 46. Primer momento en función de la temperatura para la muestra DGEBA con el DNS anclado a la matriz.

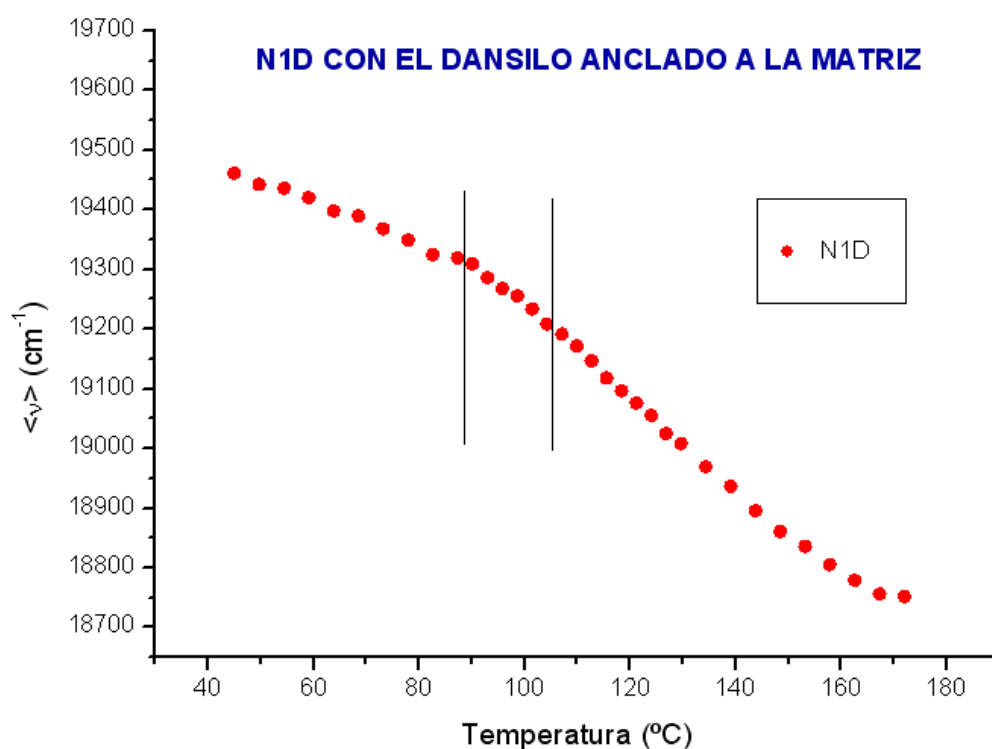


Figura 47. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N1D con el DNS anclado a la matriz.

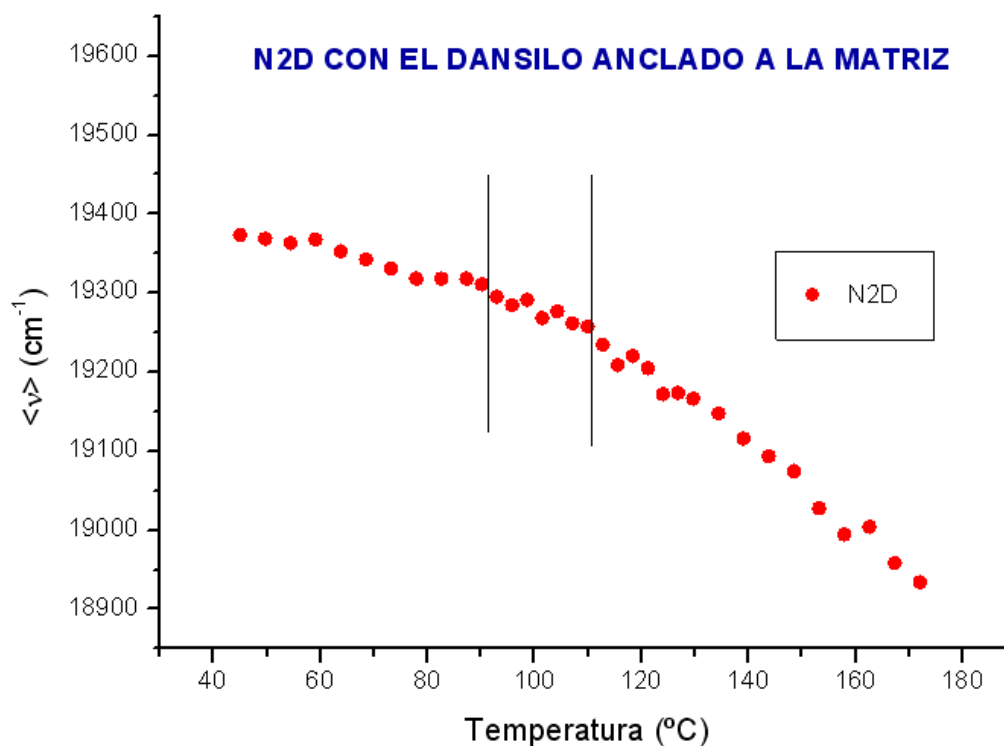


Figura 48. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N2D con el DNS anclado a la matriz.

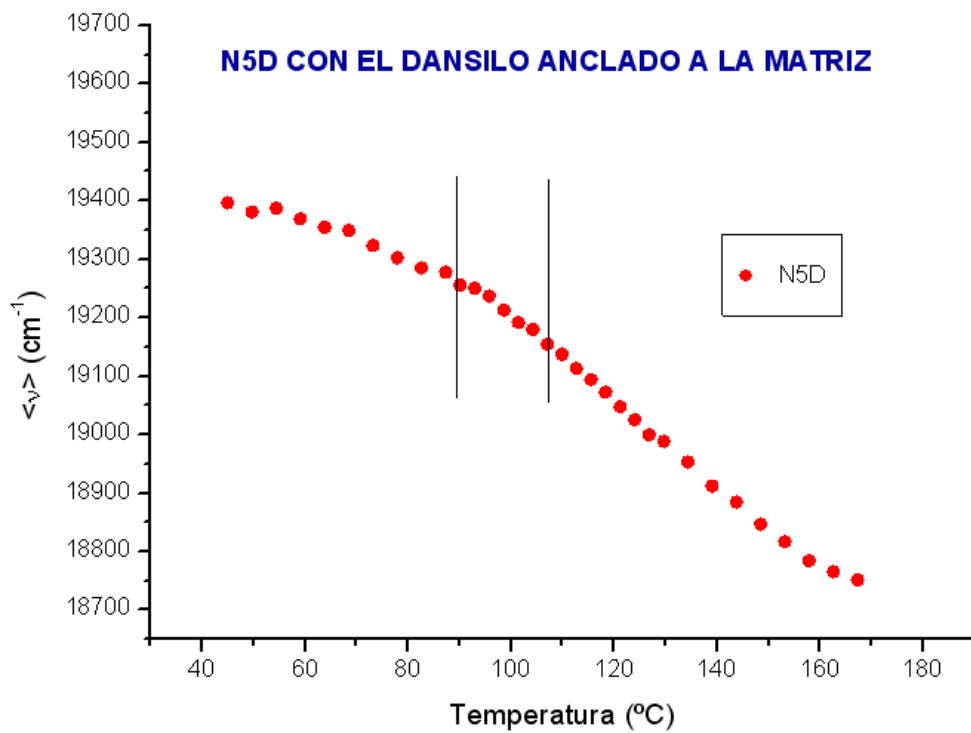


Figura 49. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N5D con el DNS anclado a la matriz.

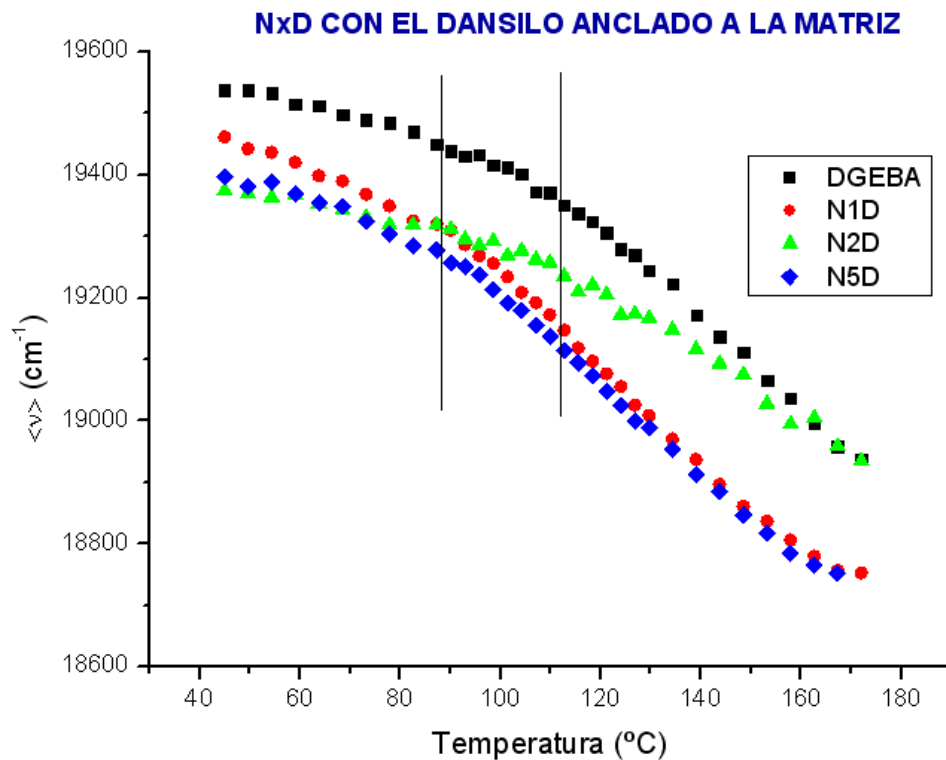


Figura 50. Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D, N2D Y N5D con el DNS anclado a la matriz.



Se pueden diferenciar con claridad tres zonas:

- Entre 45-85 °C se observa una disminución aproximadamente lineal de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura.
- Entre 85-110 °C la evolución de  $\langle \nu \rangle$  se mantiene prácticamente constante
- Por encima de 110 °C el parámetro  $\langle \nu \rangle$  vuelve a disminuir aproximadamente de manera lineal con la temperatura aunque ahora con mayor pendiente que en intervalo de bajas temperaturas.

Entre las temperaturas de 45-85 °C, el polímero presentará todavía un estado rígido al estar en una zona de bajas temperaturas y, por tanto, y atendiendo a las explicaciones del apartado 4.1., la disminución paulatina de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura puede estar relacionada con una mayor población de los niveles del estado fundamental.

El hecho de que  $\langle \nu \rangle$  permanezca prácticamente constante en el intervalo de temperaturas comprendido entre 85-110 °C, induce a pensar en la existencia de algún efecto opuesto, en términos de desplazamiento espectral, que compense al debido a un aumento en la población de niveles vibracionales. Este efecto podría ser debido a cambios en propiedades del disolvente, como  $n$  y  $\epsilon$ , por ejemplo, que junto con un aumento de la temperatura producirían un desplazamiento al azul (hipsocrómico). Considerando que en este intervalo de temperaturas tiene lugar la transición vítrea del polímero y puesto que este fenómeno implica una variación brusca de la densidad así como un cambio en el índice de refracción, sí existen cambios considerables en las propiedades del medio que desencadenarían desplazamientos hipsocrómicos en contra de la tendencia impuesta por la activación térmica. Esto justificaría la inapreciable variación de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura en este intervalo.

Finalmente, el resultado obtenido para la  $\langle \nu \rangle$  a temperaturas superiores a 110 °C (la  $T_g$ ) sugiere una estabilización mayor del estado excitado. La explicación a este hecho radica en que a temperaturas superiores a la  $T_g$  el volumen libre del polímero es mayor, en consecuencia la densidad disminuye y con esto se favorece el proceso de reorientación de los dipolos (tiempos más cortos) en la matriz polimérica, o lo que es lo mismo, la probabilidad de estabilización del estado excitado del DNS por acoplamiento dipolar.

En este momento, cabe destacar, que el intervalo de temperatura de estabilización por fluorescencia del parámetro  $\langle \nu \rangle$  coincide con el intervalo en el cual se ha observado el salto brusco de la intensidad de fluorescencia, indicando que ambos parámetros son sensibles al mismo cambio del sistema: la transición vítrea.





#### 4.2.2.2. Estudios comparativos con el marcador en la interfase.

En este apartado se comparan los resultados obtenidos para las muestras con los distintos recubrimientos (N1AD, N2AD Y N5AD), en las que el DNS estaba anclado en la interfase.

##### 4.2.2.2.1. Intensidad integrada

Las siguientes figuras reflejan la evolución de la intensidad integrada de fluorescencia con la temperatura correspondiente a las muestras N1AD, N2AD y N5AD, todas ellas con el marcador en la interfase. En todas las gráficas se puede observar un comportamiento típico de polímeros con un cambio brusco en el valor de la intensidad que se atribuye a la transición vítrea del polímero.

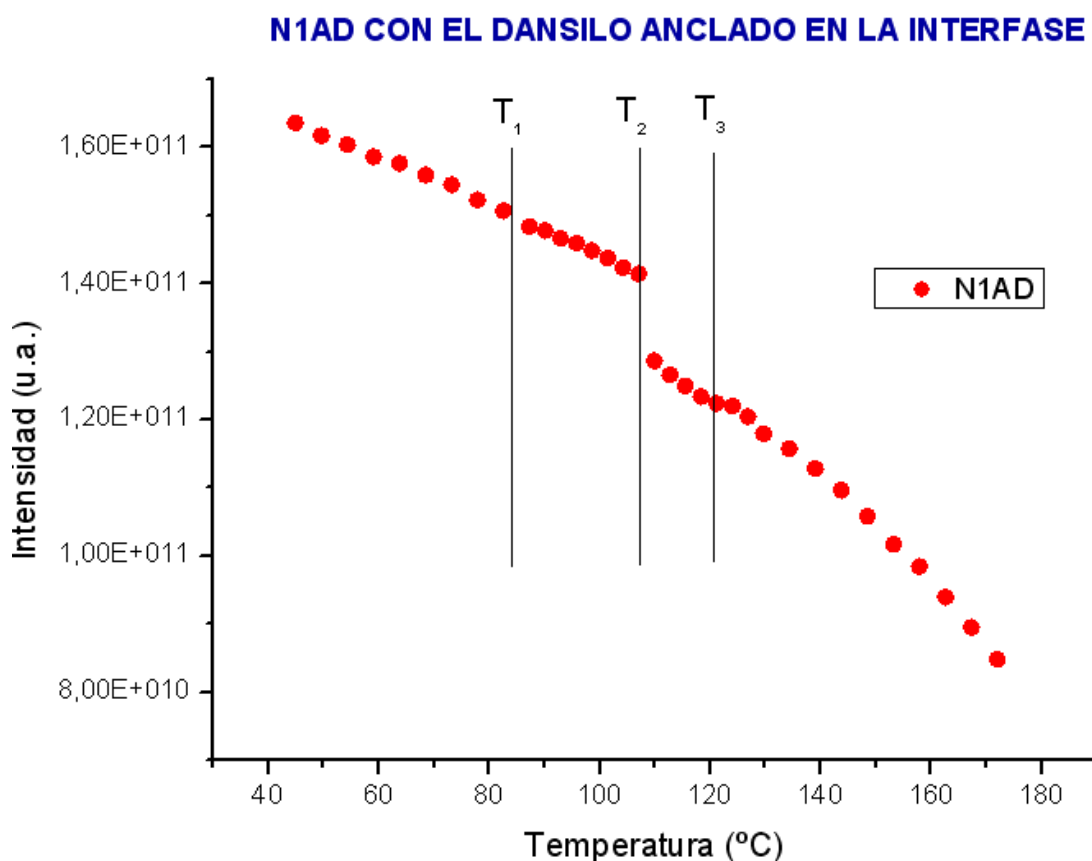


Figura 51. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N1AD con el DNS anclado en la interfase.

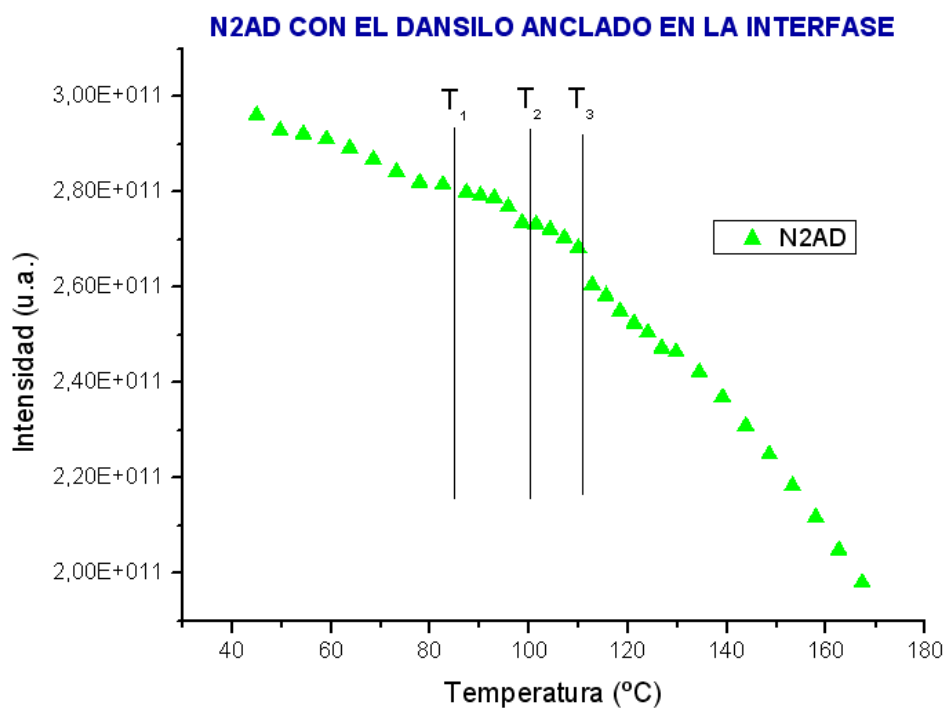


Figura 52. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N2AD con el DNS anclado en la interfase.

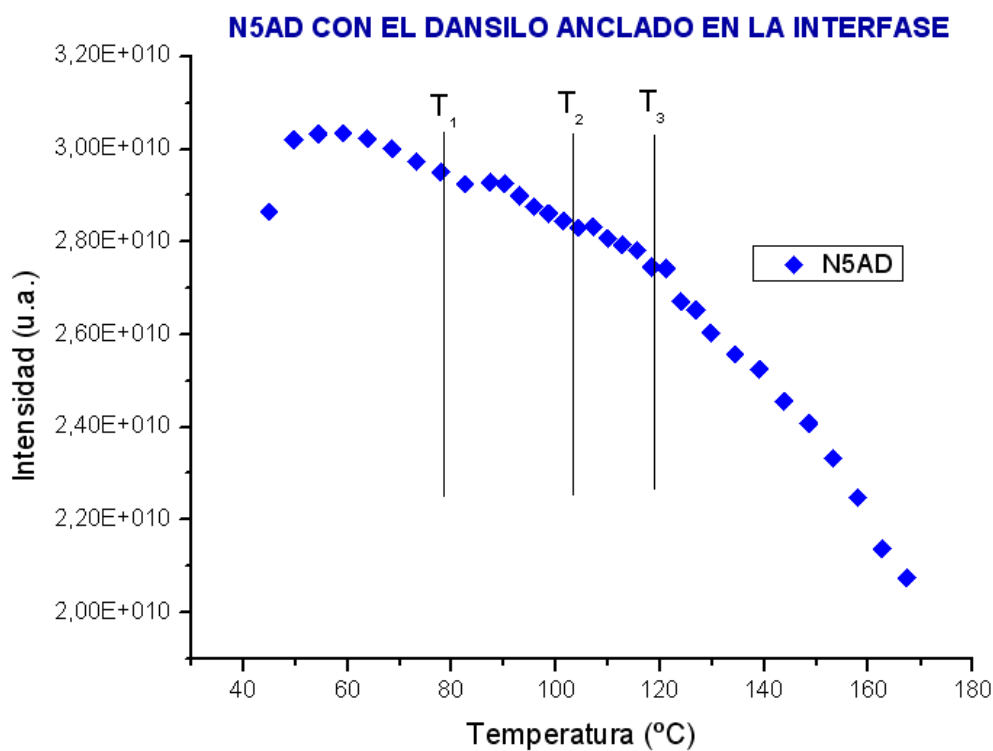


Figura 53. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para la muestra N5AD con el DNS anclado en la interfase.

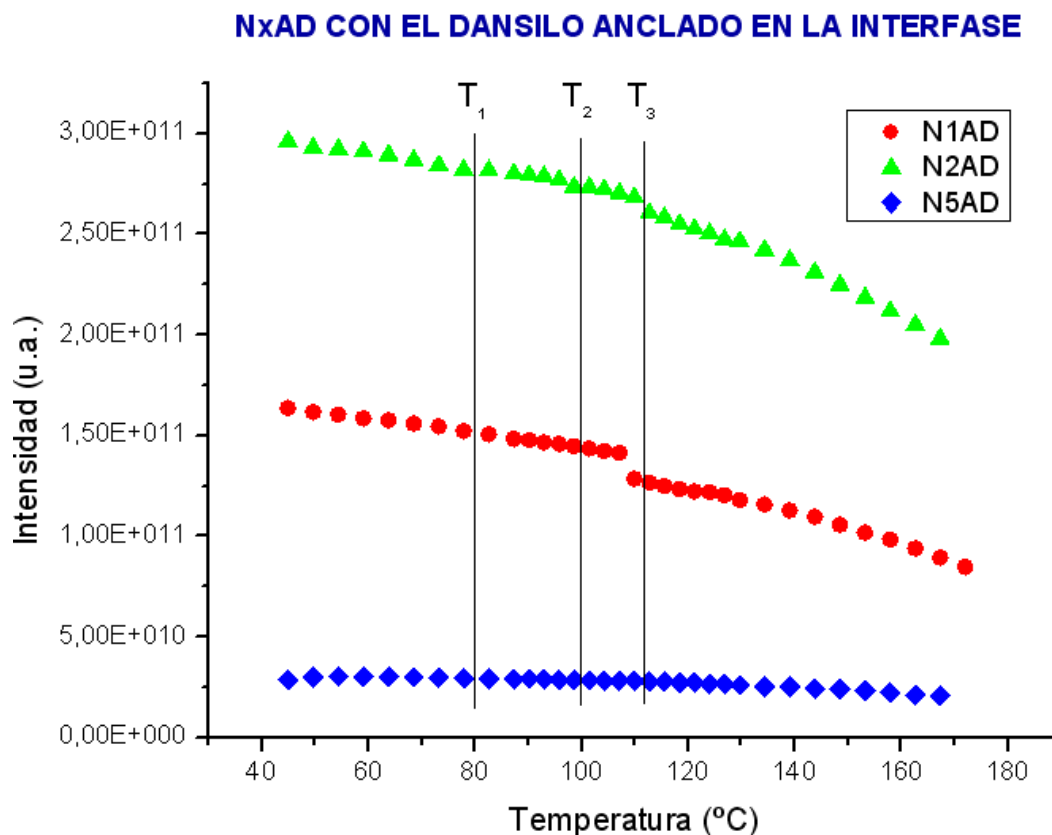


Figura 54. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras N1AD, N2AD y N5AD con el DNS anclado en la interfase.

En las figuras se puede observar un comportamiento parecido para todas las muestras.

Para temperaturas inferiores a  $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cambio de la intensidad de fluorescencia con la temperatura es pequeño. En esta región, la dependencia de la intensidad de fluorescencia con la temperatura, se asocia principalmente a cambios en el índice de refracción originados por reorientaciones electrónicas, ya que, en general, éstos son muy pequeños en la zona de bajas temperaturas en la que nos encontramos.

Por encima de  $T_3 = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la intensidad de fluorescencia presenta también una disminución con la temperatura asociada fundamentalmente al aumento de los procesos de desactivación no radiativos mencionados con anterioridad.

Por otro lado, en el intervalo de temperaturas entre  $T_1$  y  $T_3$ , en partículas para la temperatura  $T_2 = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , existe un cambio brusco en la evolución de la intensidad de fluorescencia.

Si en la matriz tiene lugar una transición térmica que origine cambios bruscos en su índice de refracción, estos se traducirán en cambios de la intensidad de emisión. Este resultado sugiere que en dicho intervalo térmico debe existir un proceso de relajación en el sistema como por ejemplo, la transición vítrea.



#### 4.2.2.2. Primer momento del espectro de emisión en número de ondas.

En las siguientes figuras se representan a modo de comparación, el valor del primer momento frente a la temperatura, para tres muestras con el DNS anclado a la interfase. En los tres casos, la sílice estaba recubierta con APDMES con diferente concentración de nanopartículas.

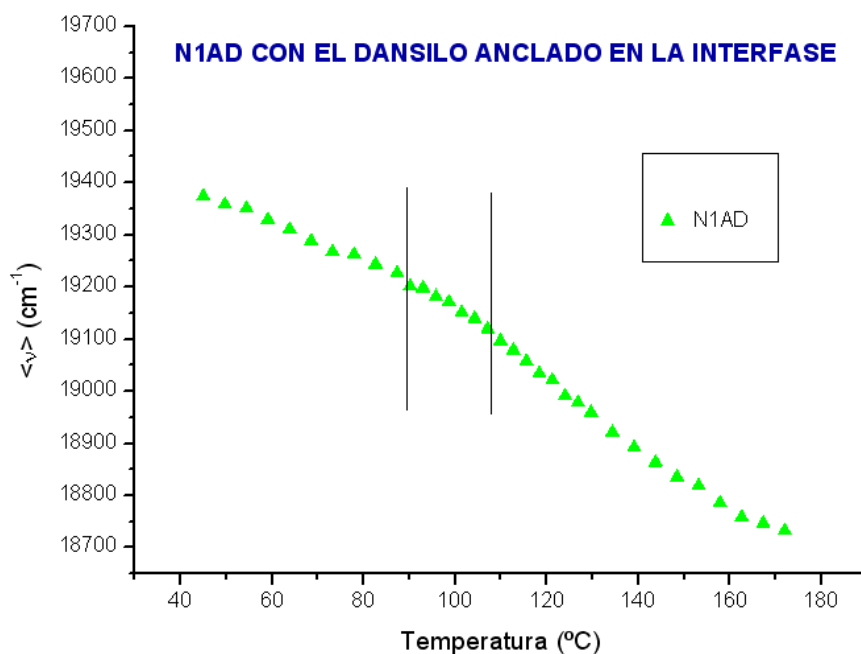


Figura 55. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N1AD con el DNS anclado en la interfase.

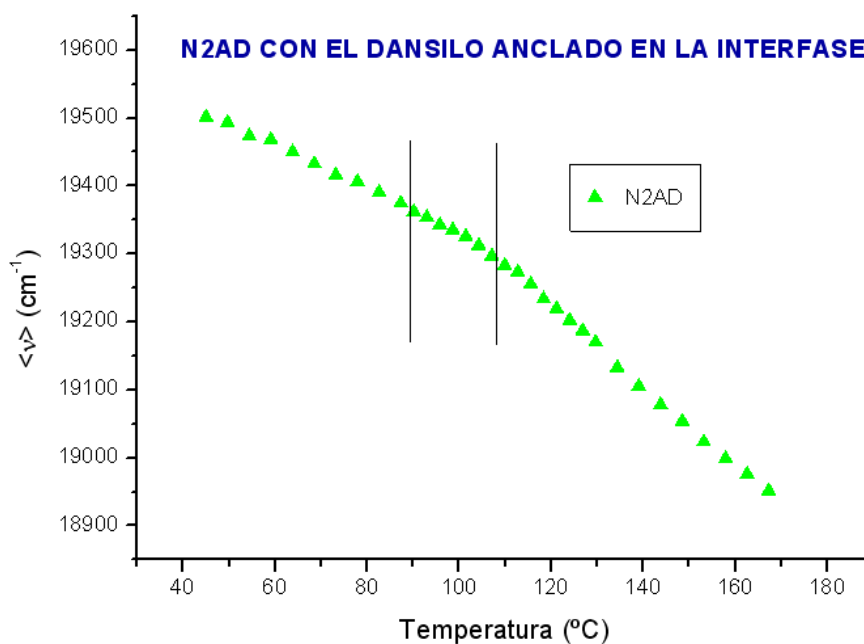


Figura 56. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N2AD con el DNS anclado en la interfase.

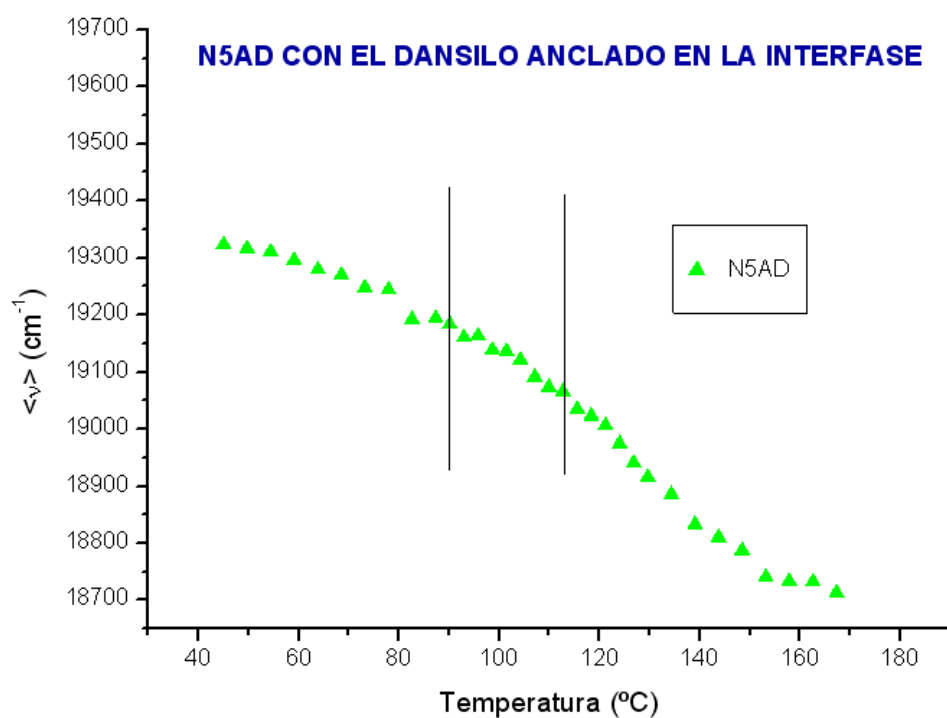


Figura 57. Primer momento en función de la temperatura para la muestra N5AD con el DNS anclado en la interfase.

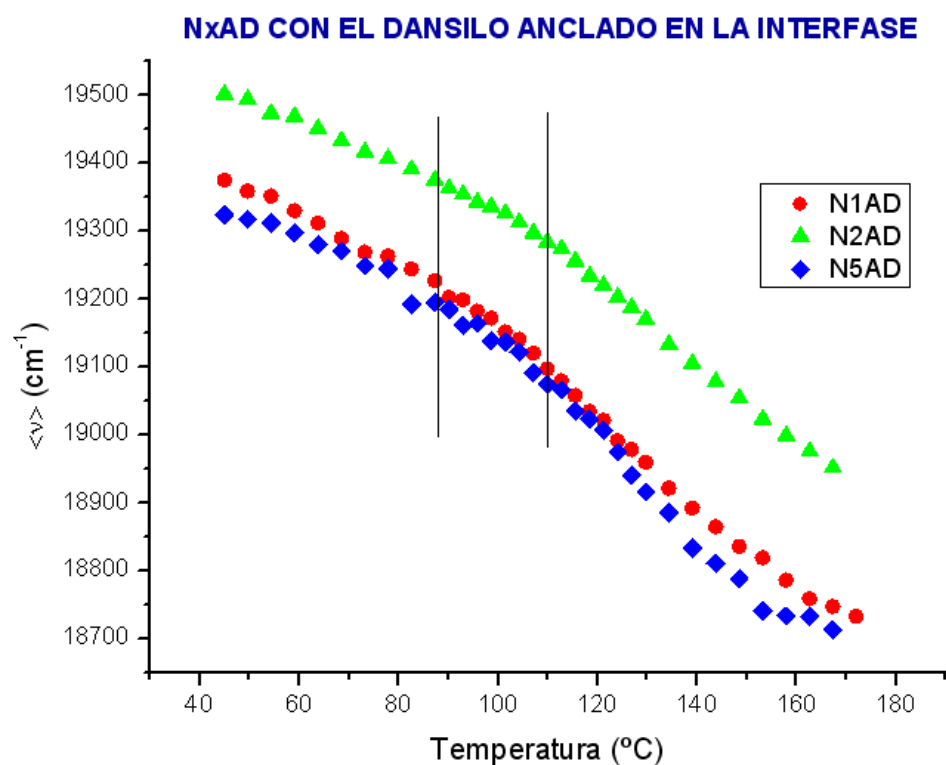


Figura 58. Primer momento en función de la temperatura para las muestras N1AD, N2AD y N5AD con el DNS anclado en la interfase.



En esta gráfica se observa que los tres tipos de recubrimiento presentan el mismo perfil. No obstante, se aprecia una irregularidad en cuanto a los valores de  $\langle v \rangle$ , ya que cuando la sílice está recubierta con APDMES en mayor concentración, el valor de  $\langle v \rangle$  debe ser menor (independientemente de la temperatura) que cuando la sílice está recubierta con APDMES en menor concentración, y en este caso en concreto, se observa que el N2AD (2% de nanopartículas) presenta valores de  $\langle v \rangle$  mayores que el de N1AD (1% de nanopartículas), hecho que resulta extraño.

En general, para entornos de polaridad similar, como es el caso, al realizar recubrimientos con el mismo silano, un mayor valor de la energía de emisión suele estar asociado a una mayor rigidez. Por tanto, los resultados de la figura sugieren que cuando la concentración de APDMES en la superficie es menor el entorno del DNS es más rígido. Una posible explicación a esta mayor rigidez podría ser que, cuando la concentración de silano es menor, en promedio, debe existir una mayor interacción polisiloxano-superficie silícica. Esta interacción debería impedir los movimientos del polímero que forma parte del recubrimiento, y por tanto dar lugar a mayor rigidez. Se pueden diferenciar con claridad tres zonas:

- Entre 45-90 °C se observa una disminución aproximadamente lineal de  $\langle v \rangle$  con la temperatura.
- Entre 90-115 °C la evolución de  $\langle v \rangle$  se mantiene prácticamente constante
- Por encima de 115 °C el parámetro  $\langle v \rangle$  vuelve a disminuir aproximadamente de manera lineal con la temperatura aunque ahora con mayor pendiente que en intervalo de bajas temperaturas.

Entre las temperaturas de 45-90 °C, el polímero presentará todavía un estado rígido al estar en una zona de bajas temperaturas y, por tanto, la disminución paulatina de  $\langle v \rangle$  con la temperatura puede estar relacionada con una mayor población de los niveles del estado fundamental.

El hecho de que  $\langle v \rangle$  permanezca prácticamente constante en el intervalo de temperaturas comprendido entre 90-115 °C, induce a pensar en la existencia de algún efecto opuesto, en términos de desplazamiento espectral, que compense al debido a un aumento en la población de niveles vibracionales. Considerando que en este intervalo de temperaturas tiene lugar la transición vítrea del polímero y puesto que este fenómeno implica una variación brusca de la densidad así como un cambio en el índice de refracción, sí existen cambios considerables en las propiedades del medio que desencadenarían desplazamientos hipsocrómicos en contra de la tendencia impuesta por la activación térmica. Esto justificaría la inapreciable variación de  $\langle v \rangle$  con la temperatura en este intervalo.

Finalmente, el resultado obtenido para la  $\langle v \rangle$  a temperaturas superiores a 115 °C (la  $T_g$ ) sugiere una estabilización mayor del estado excitado.

En este momento, cabe destacar, que el intervalo de temperatura de estabilización por fluorescencia del parámetro  $\langle v \rangle$  coincide con el intervalo en el cual se ha observado el salto brusco de la intensidad de fluorescencia, indicando que ambos parámetros son sensibles al mismo cambio del sistema: la transición vítrea.



### 4.2.2.3. Estudios comparativos con el marcador en la matriz-interfase.

#### 4.2.2.3.1. Intensidad integrada.

En las figuras siguientes se compara la variación de la intensidad integrada frente a la inversa de la temperatura absoluta para las muestras con distintas concentraciones. En una de las muestras el marcador se anclo en la matriz (Nx<sub>D</sub>) y en la otra en la región de acoplamiento o interfase sílice/epoxi (Nx<sub>AD</sub>).

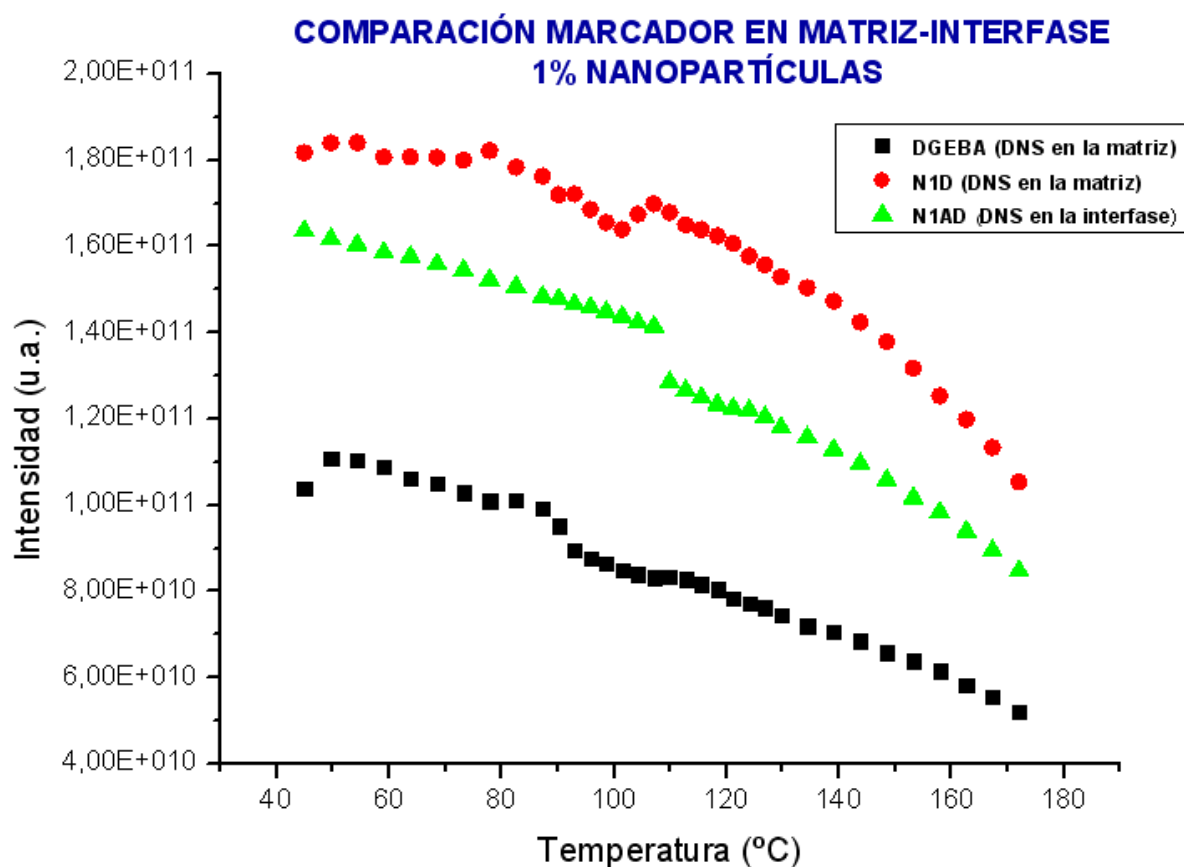


Figura 59. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D y N1AD.

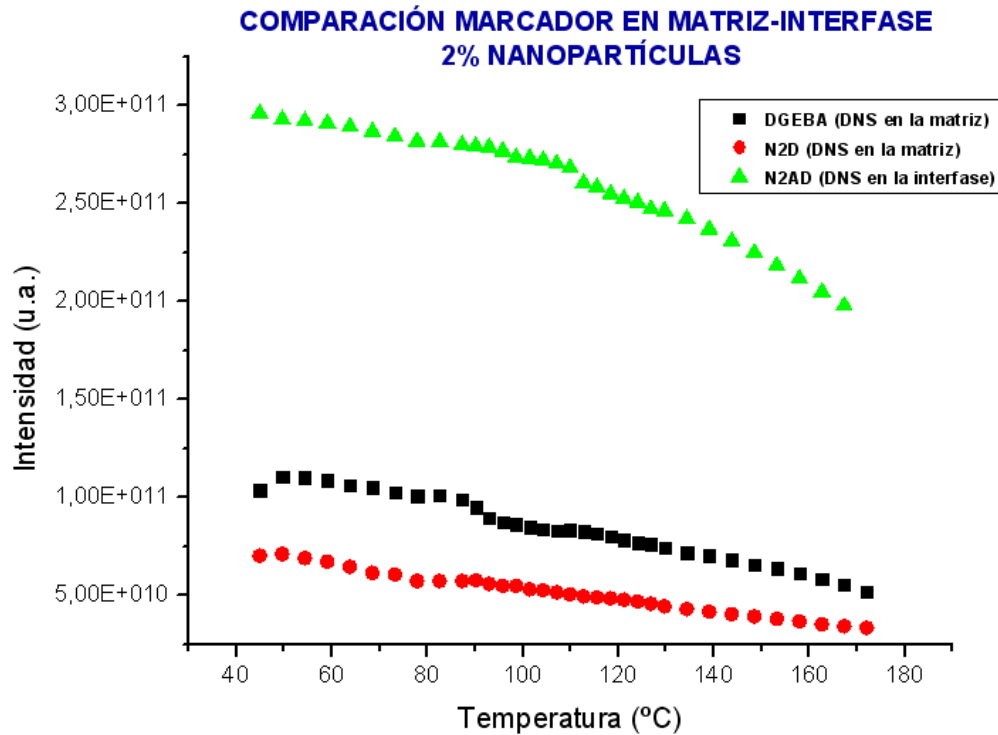


Figura 60. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N2D y N2AD.

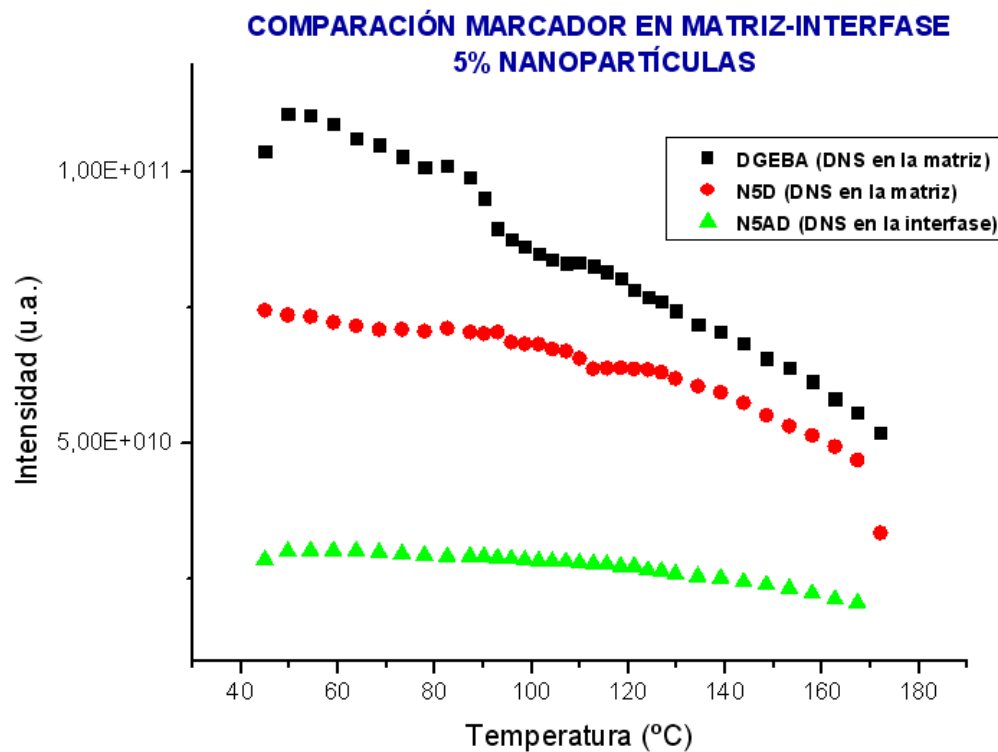


Figura 61. Intensidad integrada de fluorescencia en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N5D y N5AD.



Se puede observar que cuando el marcador se encuentra en la interfase la disminución de la intensidad integrada de fluorescencia se desarrolla de una manera suave, sin la presencia de saltos bruscos, a medida que aumenta la temperatura. En cambio, cuando el fluoróforo se encuentra anclado a la matriz, si que se observa un cambio brusco en la variación de la intensidad de fluorescencia con la temperatura. Los cambios observados, tanto para cuando el marcador se encuentra en la interfase, como cuando está situado en la matriz, pueden ser debidos a la transición vítrea. Pero a pesar de esto, los resultados obtenidos nos hacen pensar que la medida de la intensidad de fluorescencia no parece ser un método eficiente para obtener las transiciones térmicas en la interfase de este tipo de materiales, ya que este método no elimina las variaciones de intensidad debidas a factores externos como pueden ser entre otros: la intensidad de la lámpara, el alineamiento óptico, el área de excitación,...

#### 4.2.2.3.2. Primer momento del espectro de emisión en número de ondas.

En las figuras siguientes se compara el comportamiento en función de la temperatura en términos del parámetro  $\langle \nu \rangle$  en el caso de las muestras analizadas en el apartado anterior.

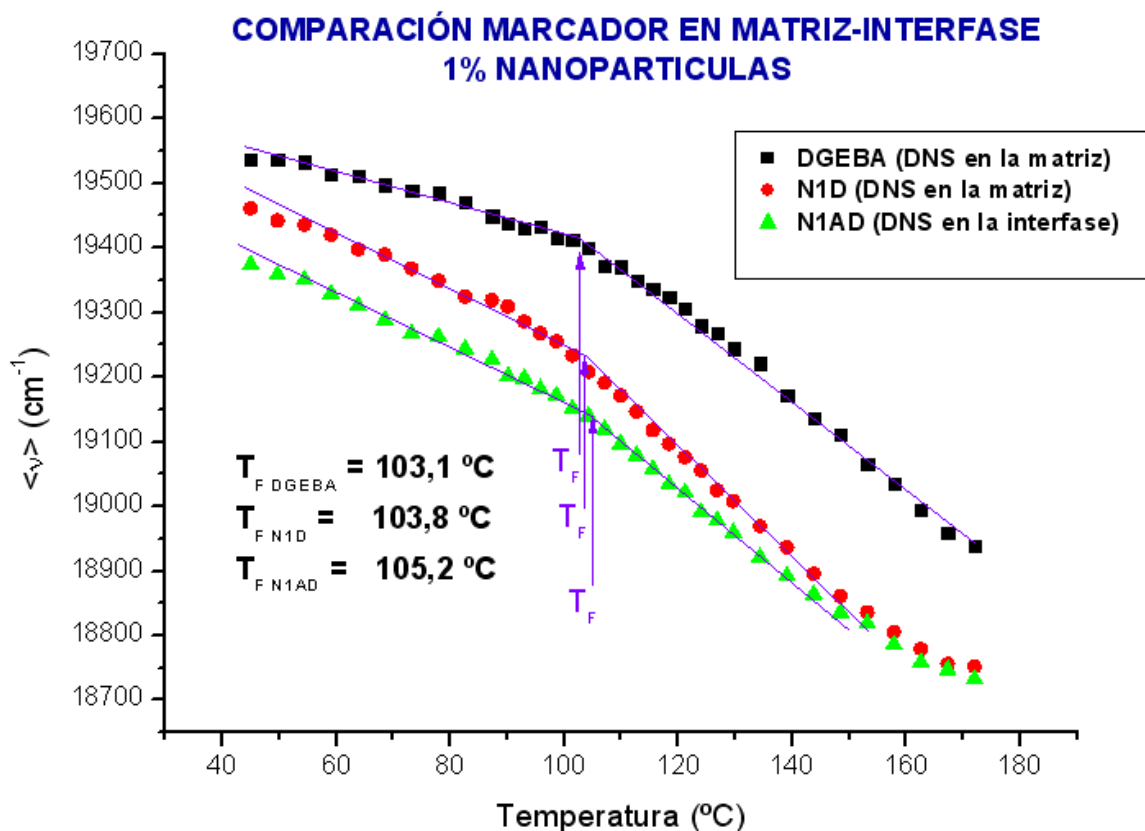


Figura 62. Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N1D y N1AD hallando la  $T_f$ .

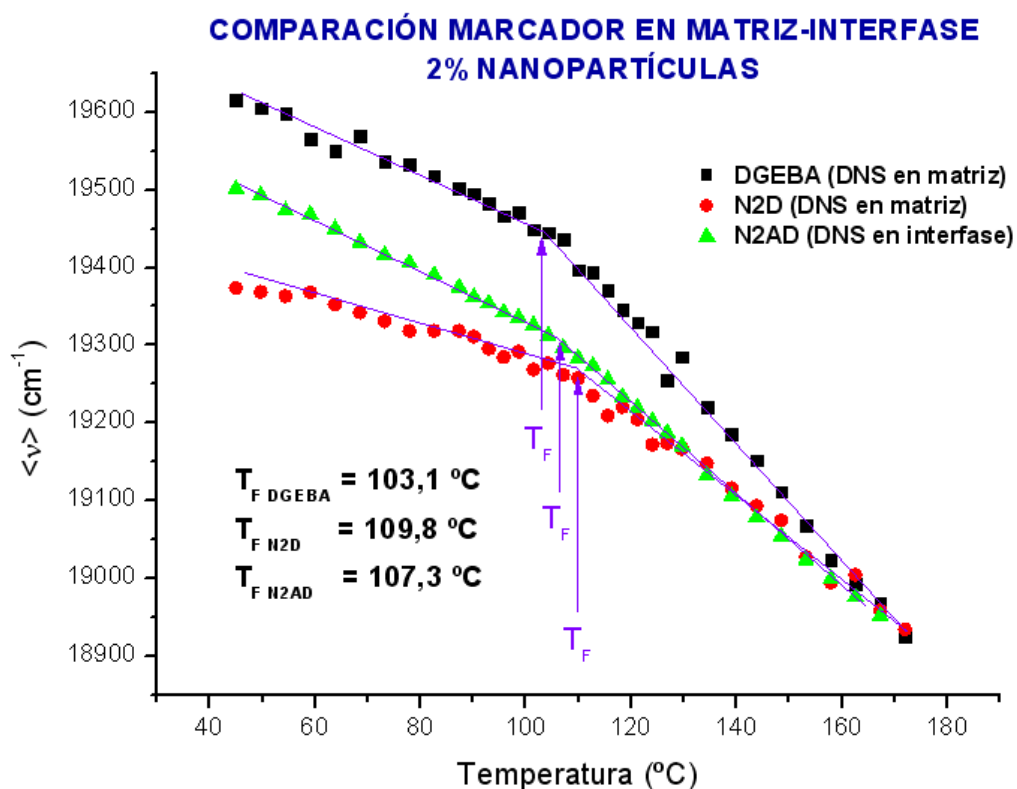


Figura 63. Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N2D y N2AD hallando la  $T_f$ .

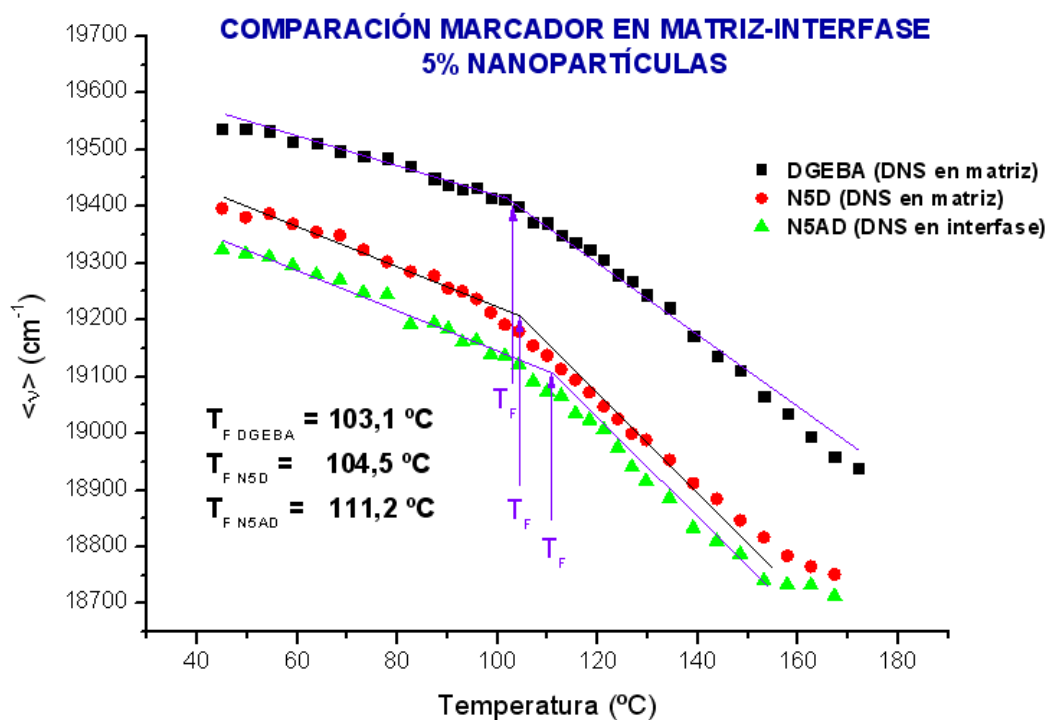


Figura 64. Primer momento en función de la temperatura para las muestras DGEBA, N5D y N5AD hallando la  $T_f$ .



En las figuras se pueden observar que el perfil de las curvas es independiente de la localización del marcador fluorescente (DNS), apreciándose en todos los casos, un intervalo de temperaturas para el cual el primer momento permanece prácticamente constante.

Por otra parte, también puede observarse, que las curvas correspondientes a las muestras en las que el marcador fluorescente se encuentra en la interfase, están situadas por debajo de las curvas en las que este está anclado en la matriz (salvo el N2D). Dicho de otra manera, la energía de la banda de emisión fluorescente es menor cuando el fluoróforo está anclado a la región de acoplamiento, independientemente de la temperatura. Hay dos argumentos que podría explicar este resultado:

- 1) Mayor rigidez interfacial, lo que se traduce en un acoplamiento dipolar menos efectivo (emisión al azul).
- 2) Menor polaridad en la interfase, lo cual produciría una estabilización menor del estado excitado por interacción dipolar (emisión al azul).

En este punto es en el que hemos calculado las temperaturas de transición vítreas, de la forma que hemos descrito anteriormente (ajuste bilineal). Los resultados obtenidos los compararemos con los obtenidos por DSC o Calorimetría Diferencial de Barrido.



### 4.2.3. Fluorescencia en enfriamiento continuo a velocidad constante.

Para poder evaluar como se densifica la muestra *in situ* fueron diseñados algunos experimentos que consisten en registrar la emisión de fluorescencia en función de la temperatura de enfriamiento y a una velocidad constante,  $q_1$ . Tres velocidades fueron elegidas: 0.2, 1 y 2 °C/min. Se espera que la muestra densifique de diferente forma, y por tanto la respuesta fotofísica del cromóforo también. Puesto que las propiedades termodinámicas, tales como entalpía, entropía y volumen depende de la velocidad de enfriamiento, la emisión de fluorescencia también. En las siguientes gráficas se presentan los resultados:

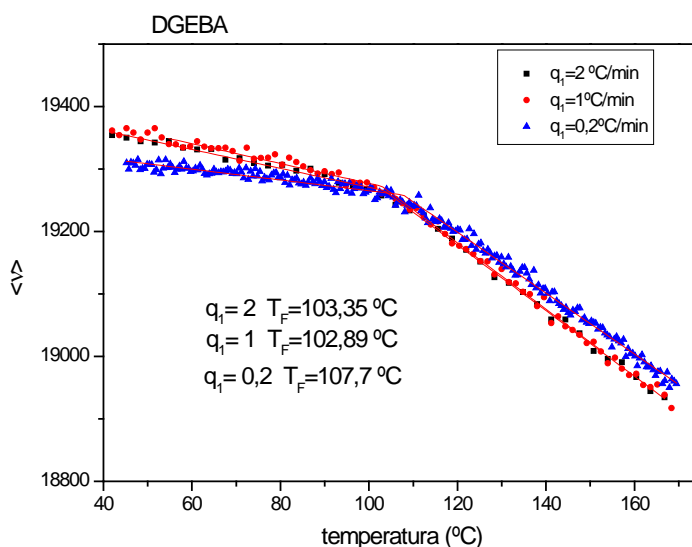


Figura 65.  $\langle v \rangle$  en función de la  $T$  de enfriamiento para la resina epoxi sin nanopartículas y a tres velocidades de enfriamiento.

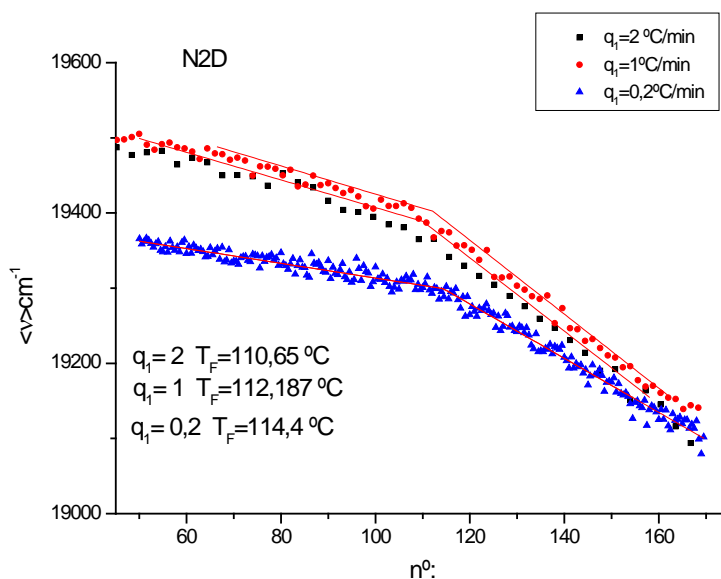


Figura 66.  $\langle v \rangle$  en función de la  $T$  de enfriamiento para la resina epoxi con 2% nanopartícula y el dansilo en matriz polimérica y a tres velocidades de enfriamiento.

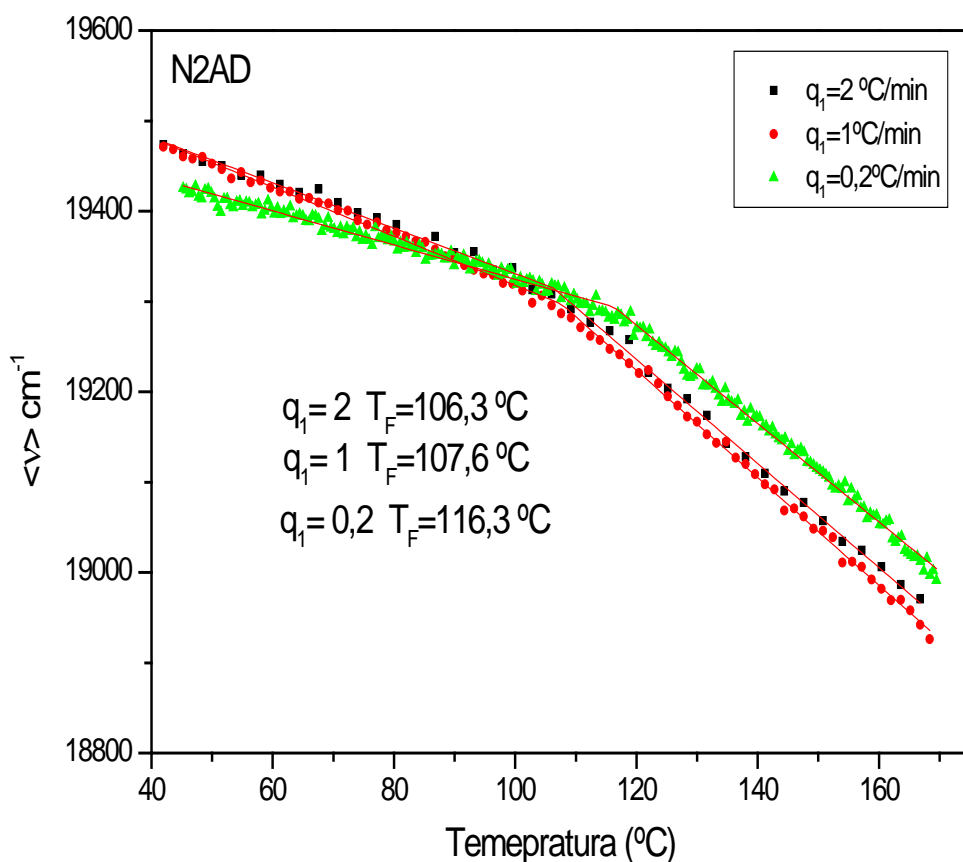


Figura 67.  $\langle v \rangle$  en función de la  $T$  de enfriamiento para la resina epoxi con 2% nanopartícula y el dansilo en la interfase y a tres velocidades de enfriamiento

De estas gráficas se puede concluir:

- A velocidades muy lentas,  $0,2\text{ °C/min}$ , el hábito de la curva es diferente, lo que nos hace pensar que está habiendo degradación del dansilo. Por tanto descartamos esta velocidad para nuestra discusión
- A velocidades superiores,  $1$  y  $2\text{ °C/min}$ , la diferencia en las velocidades no es lo suficiente para apreciar comportamientos diferentes. Es decir, parece que la muestra densifica de la misma forma cuando se enfría a  $1$  y  $2\text{ °C/min}$ .

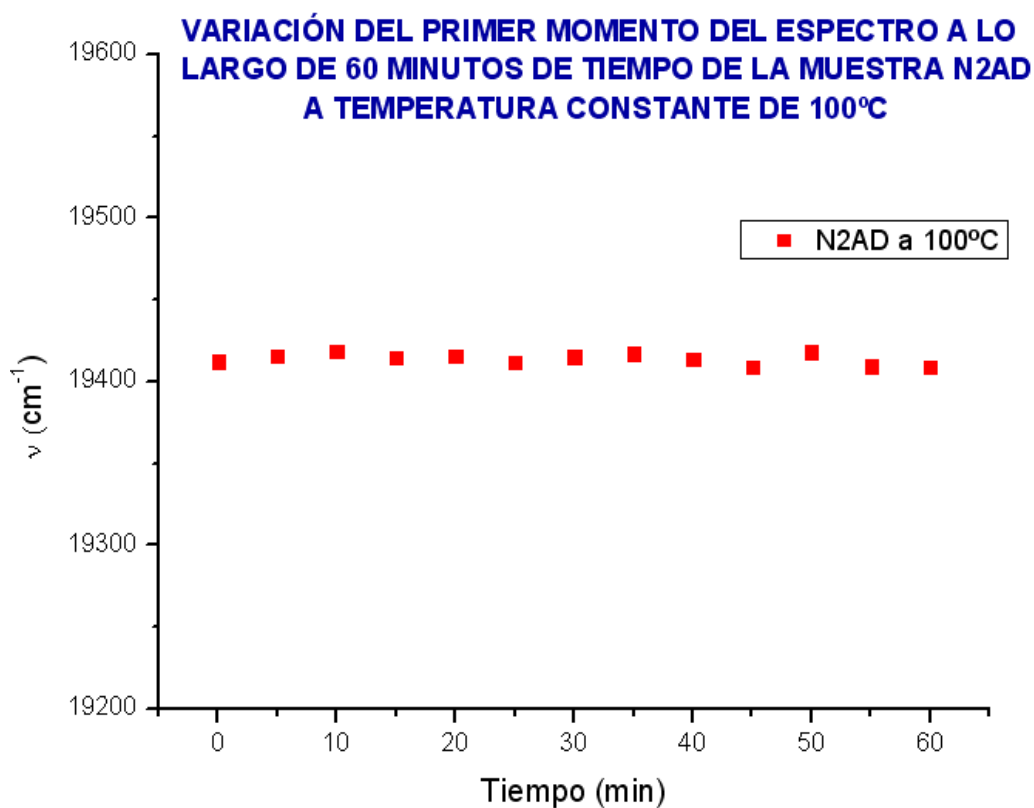
No se puede un análisis de datos con dos velocidades, teniendo en cuenta además que el comportamiento es similar para cada una de las muestras, por tanto prescindimos de obtener una energía de activación aparente para estos ensayos.

Si se puede concluir que para las muestras con nanopartículas se observa un aumento importante en la transición, con respecto a la matriz sin nanopartículas.



#### **4.2.4. Fluorescencia a temperatura constante.**

En este punto quiero dejar constancia de que también se llevó otro tipo de tratamiento distinto al de step y al de enfriamiento a velocidad constante . Lo hicimos solamente para la muestra con un 2% de nanopartículas y con el dansilo en la interfase (N2AD), ya que vimos que no se apreciaba lo esperado. Este tratamiento consistió en mantener la muestra a una temperatura específica durante una hora e ir tomando espectros cada cierto tiempo (se tomaron cada 5 minutos). Las temperaturas a las que se realizaron estos tratamientos fueron 100°C, 105°C y 110°C. Las gráficas que obtuvimos se muestran a continuación:



*Figura 68. Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 100°C.*

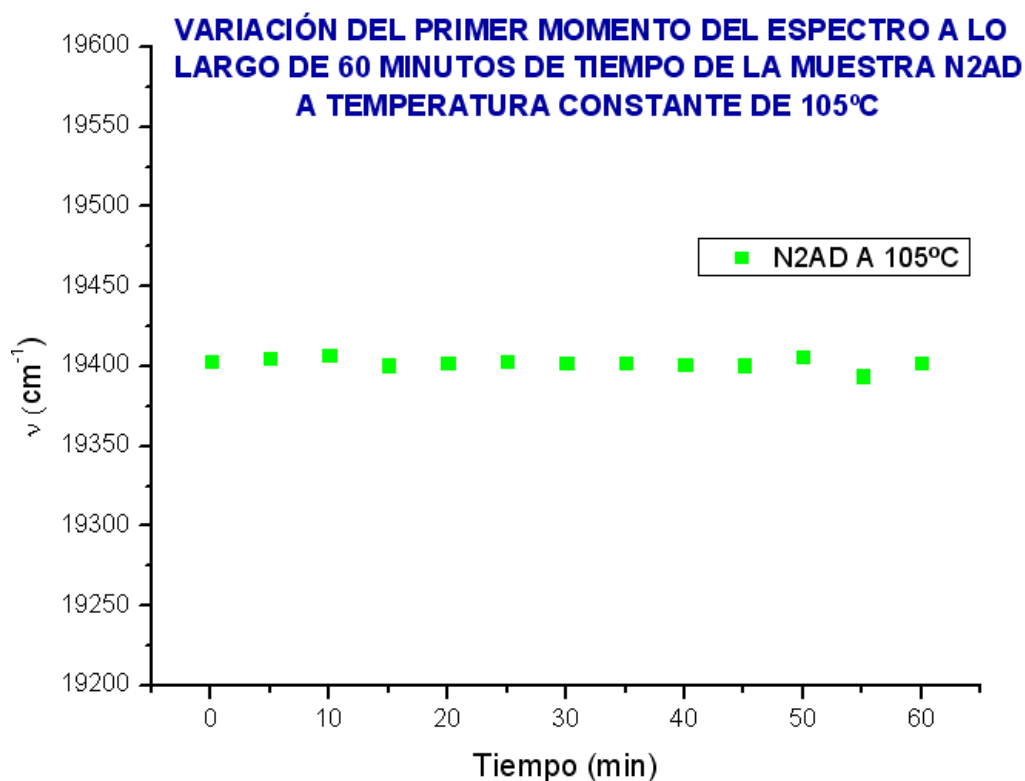


Figura 69. Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 105°C.

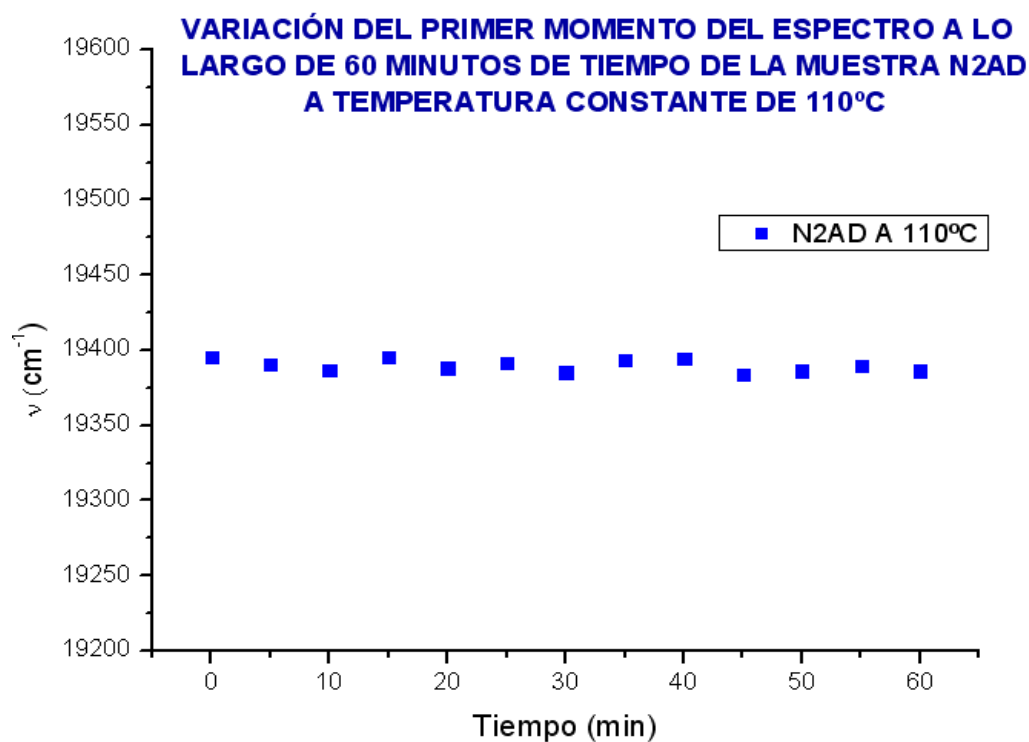


Figura 70. Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura constante de 110°C.

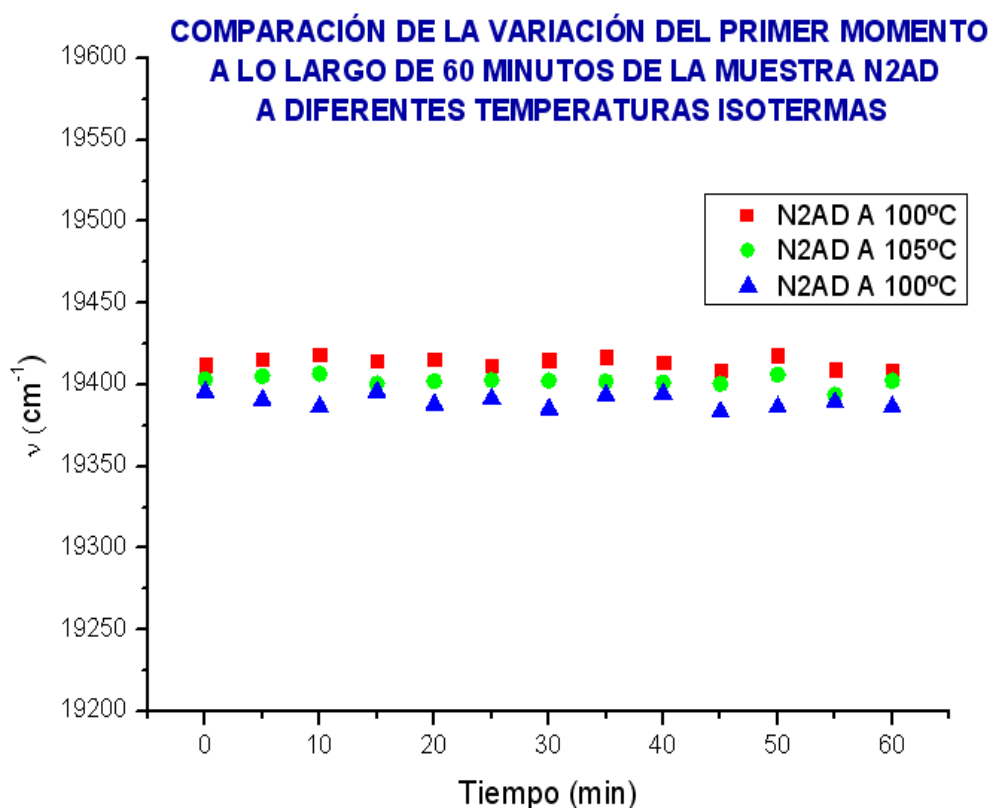


Figura 71. Variación del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperaturas constantes de 100, 105 y 110°C.

Como vemos, al ir bajando la temperatura de 100°C a 110°C el valor del primer momento también decrece. Sin embargo, analizándolos por separado, vemos que prácticamente el valor del primer momento del espectro permanece constante, no aumenta. Si no aumenta, quiere decir que la muestra se densifica a esa temperatura, por lo que no se produce el envejecimiento físico de la muestra o, con otras palabras, que la muestra no se relaja. En la siguiente gráfica hemos dibujado como debería ser teóricamente la curva del primer momento en función del tiempo para que la muestra no se densifique y se relaje.



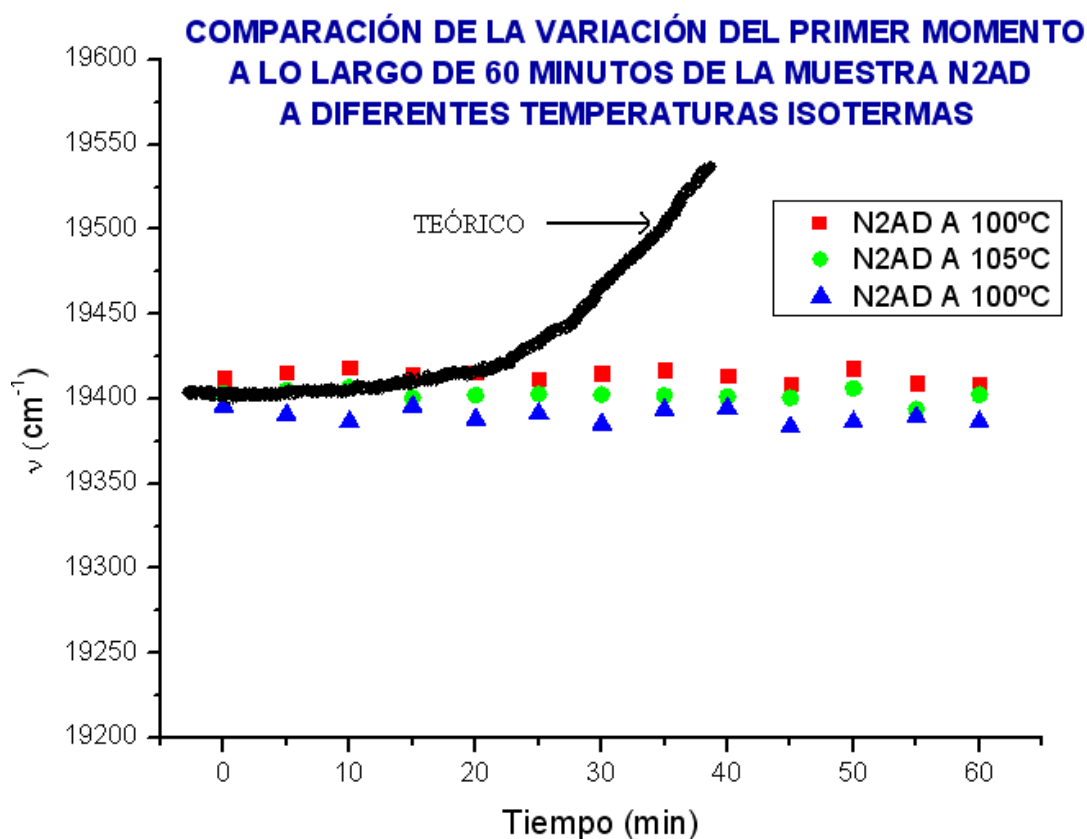


Figura 72. Variación teórica del primer momento en función del tiempo para una muestra de N2AD a temperatura isoterma.

Como no obtuvimos nada en claro al hacer este tratamiento a una de las muestras, decidimos no hacérselo a ninguna más, por lo que solamente trabajamos con datos obtenidos por el método de en escalón o step by step.



### **4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido VS Fluorescencia.**

La siguiente tabla recoge, para todas las muestras estudiadas los resultados obtenidos por fluorescencia, basados en los valores de los límites de temperatura (inicial y final) para el intervalo en el cual el primer momento permanece constante con la temperatura. Junto con estos datos, se dan los correspondientes valores de la  $T_g$  obtenidos mediante DSC a la velocidad de enfriamiento de 10°C/min.

<b>Muestra</b>	<b><math>T_i - T_f</math> Fluorescencia (°C)</b>	<b><math>T_g</math> DSC a <math>q=10</math> (°C)</b>
<b>DGEBA</b>	85-105	119,98
<b>N1D</b>	90-108	126,69
<b>N2D</b>	90-110	128,91
<b>N5D</b>	90-110	123,25
<b>N1AD</b>	90-115	123,71
<b>N2AD</b>	90-115	128,13
<b>N5AD</b>	90-120	127,87

*Tabla 6. Valores de  $T_g$  obtenidos por fluorescencia y por DSC*

La tabla 5 recoge los resultados obtenidos por fluorescencia basándose en los intervalos de cambio del parámetro  $\langle v \rangle$  frente a la temperatura, así como los resultados de  $T_g$  determinados mediante DSC para cada una de las muestras. Haciendo referencia a esta tabla, estableceremos una comparación entre las dos técnicas empleadas en este trabajo. Para ello, de entre los parámetros analizados ( $I_{int}$  y  $\langle v \rangle$ ) se ha escogido  $\langle v \rangle$ , ya que ha resultado ser el parámetro más sensible a los cambios experimentados por las muestras, tanto cuando el marcador estaba anclado en la matriz como cuando estaba en la interfase.

La observación de estos valores, deriva en lo siguiente:

- En promedio, la transición ocurre a mayor temperatura cuando el DNS se encuentra localizado en la interfase que cuando lo está en la matriz. Esto es indicativo de que la interfase debe ser ligeramente más rígida que la matriz.
- El intervalo en el cual aparece la transición por fluorescencia es mayor cuando el marcador fluorescente se encuentra en la interfase que cuando está en la matriz. Esta observación podría ser el reflejo de una mayor heterogeneidad en la interfase. El argumento para esta deducción se apoya en estudios experimentales que muestran que a lo largo de la interfase se producen variaciones de estructura



y composición. De esta manera el DNS se encontrara en distintos entornos (con mayor o menor rigidez y/o polaridad) dependiendo del grado de penetración de las cadenas de la matriz en la red entrecruzada de silano.

Además de estas dos observaciones, se puede afirmar que hay concordancia entre las dos técnicas utilizadas, ya que la temperatura de transición vítrea para todas las muestras sigue la misma tendencia tanto por fluorescencia como por calorimetría diferencial de barrido. No obstante, mediante la técnica de fluorescencia las temperaturas de transición vítrea son inferiores a las determinadas por DSC. Esto no supone ninguna contradicción, ya que la información que se obtiene de cada una de ellas es, en general, complementaria pero nunca equivalente. La técnica de DSC nos da información global acerca de las propiedades del material compuesto, como se puede ver en los valores de la tabla. En cambio la fluorescencia proporciona información a nivel local, de manera que la razón de las diferencias obtenidas en las Tg mediante ambas técnicas, pueden estar en que el comienzo de la movilidad de las cadenas de polímero se detecta antes por fluorescencia que por DSC.

Por lo tanto, atendiendo a la gran concordancia existente entre los resultados obtenidos por fluorescencia y los obtenidos mediante DSC, se puede afirmar que los cambios bruscos observados en la fluorescencia del DNS anclado en la matriz y en la interfase al variar la temperatura, corresponden a verdaderas transiciones vítreas.



## **Capítulo 5**

### **CONCLUSIONES**



## **5. CONCLUSIONES**

En este proyecto se han estudiado las transiciones térmicas en materiales compuestos basados en resina epoxi. El trabajo se ha centrado en el estudio de las transiciones térmicas en la matriz y en la interfase de los materiales compuestos, empleando como técnica fundamental de análisis y caracterización la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario, además de analizar la relajación estructural por medio de la calorimetría diferencial de barrido.

El estudio de las transiciones térmicas en la matriz polimérica se ha realizado registrando espectros de emisión en función de la temperatura. Para ello, se han optimizado las condiciones para el correcto estudio a partir de diferentes caracterizaciones del material.

Para el estudio de las transiciones térmicas en la interfase, fue necesario realizar una modificación superficial de las partículas. Se optimizó el protocolo de modificación superficial de las nanopartículas y el posterior anclaje de una sonda fluorescente como es el dansilo para poder realizar el estudio de las transiciones térmicas. Tras desarrollar el protocolo de modificación superficial y marcaje de la sonda óptimo, se procedió con el estudio de las transiciones térmicas en la interfase.

El análisis de los resultados obtenidos se ha realizado a partir de dos parámetros fotofísicos: la intensidad integrada y primer momento del espectro de emisión. A partir de la intensidad integrada es posible determinar un intervalo de temperaturas vinculado a las transiciones térmicas. El primer momento de emisión de fluorescencia ha permitido determinar la temperatura de transición vítrea en este tipo de materiales.

Comparando los resultados obtenidos en la matriz y la interfase vemos que en ambos casos se han obtenido resultados favorables y, por tanto, comparables.

Como resumen final de este proyecto, citaremos algunas de las conclusiones a las que hemos llegado que pueden ser importantes en futuras investigaciones que tengan que ver con estudios de nanocompuestos a través de espectroscopía de fluorescencia:

- La utilización de la fluorescencia ha demostrado ser un método de análisis muy sensible para detectar transiciones térmicas en sistemas poliméricos.
- La utilización de marcadores fluorescentes permitió obtener transiciones térmicas de manera específica, es decir, del entorno en el cual la molécula fluorescente se halla inmersa. Así, se han podido estudiar fenómenos de relajación tanto en la interfase de un material compuesto como en el seno del polímero que constituye la matriz.



- Dos parámetros fotofísicos fueron seleccionados para realizar los estudios en fluorescencia: la intensidad integrada de la fluorescencia y el valor promedio en la banda de emisión fluorescente del número de ondas.
- La intensidad integrada de fluorescencia mostró un cambio brusco al estudiar su variación con la temperatura. Este cambio se asoció principalmente a una variación brusca del índice de refracción que a su vez se atribuye a una variación grande de densidad por aparición de un proceso de relajación que se podría asignar a una transición vítrea.
- La variación de  $\langle \nu \rangle$  con la temperatura en los sistemas estudiados mostró una discontinuidad atribuida a cambios bruscos en las propiedades del material en el cual se halla inmerso el fluoróforo (índice de refracción y constante dieléctrica). Dichos cambios se han asociado al fenómeno de la transición vítrea
- El parámetro  $\langle \nu \rangle$  es adecuado para el estudio de las transiciones térmicas tanto en la matriz como en la interfase de materiales compuestos. Sin embargo, la intensidad integrada tiene menor sensibilidad a la hora de detectar transiciones térmicas en la región interfacial.





## **REFERENCIAS**

- [1] **“Composites Technol”**, Hazen, J.R., 1998, 4, 6-25.
- [2] **“Study of the cure process at the silica microfibers / epoxy interface using pyrene fluorescence response”**, Gonzalez-Benito, J, Olmos, D, Sanchez, P.G, Aznar, A.J, Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143, 153-157.
- [3] **“Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”**, Callister Jr., Editorial Reverté, 2007.
- [4] **“Materiales compuestos: procesos de fabricación”**, Besednjak, Ediciones UPC, 2005.
- [5] **“Estudio por fluorescencia intrínseca y FT-NIR del efecto de la presencia de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en las transiciones térmicas del PS”**, Chivite Larzabal, J., Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.
- [6] **“Los composites: características y aplicaciones en la edificación”**, M. Olivares Santiago, C. Galán Marín, J. Roa Fernández, 2009.
- [7] **“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales”**, Callister, William D, 2005
- [8] **“Preparation and characterization os epoxi composites filled with functionalised nanosilica particles obtained via sol-gel process”**, Sungtack Kang, Sung Hong, Chul Rim Choe, Min Park, Soonho Rim, Junkyung Kim., 2000.
- [9] **“Obtenció de materials termoestables amb baixa contacció a partir d’una resina epoxi cicloalifàtica amb una espirobislactona”**. Angels Hernández, Universidad Politécnica de Cataluña. 2010.
- [10] **“Ciencia e ingeniería de los materiales”**, Donald R., 3ªEd. Capítulo 15, 342-345.
- [11] **“Estudio de la influencia del contenido en peso de un silsesquioxano oligomérico poliédrico en las propiedades de un sistema epoxi/diamina. Análisis de la reacción de curado”**, M<sup>a</sup> Belén Montero Rodríguez, Tesis doctoral, 2007.
- [12] **“Estudio cinético, dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE/m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA”**, Libertad Fraga Grueiro., Tesis doctoral, 2006.
- [13] **“Plastic Materials”**, Brydson, J.A, 5ª edición, Heinemann, 1989.





- [14] **“Comprehensive composite materials. Reinforcements and general theory of composites”**, Anthony Kelly, Carl Zweben, Ed. Pergamon, 1999.
- [15] **“Composite materials handbook”**, Mel Schwartz, Editorial McGraw-Hill, 2000.
- [16] **“Polymer Composites”**, H. Ishida, 1984, 5, 101.
- [17] **“Polymer 2”**, I.T. Smith, 1961, 95.
- [18] **“Journal of Sol-Gel Science and Technology”**, D. Wang and F.R.Jones, J. Mater, 1998, 13, 28, 2481.
- [19] **“Composite materials”**, W. Ericson, E.P. Plueddemann, 1974, 6, 1-29.
- [20] **“Principles of Fluorescence Spectroscopy”**, Lakowicz, J. R., 2006, 3ª Edición.
- [21] **“Modificación superficial de fibras de vidrio, Microestructura, propiedades y degradación”**, González-Benito, J, Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2003.
- [22] **“Diseño y construcción de un sensor de permeabilidad de oxígeno en membranas mediante fluorescencia”**, Rubén Grande Rodríguez, Proyecto fin de carrera, 2009.
- [23] **“Principles of Fluorescence Spectroscopy”**, Lakowicz, J. R., 2006, 3ª Edición.
- [24] **“Preparación, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín”**, Castrillo Sánchez, P. D., Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.
- [25] **“Principles of Fluorescence Spectroscopy”**, Lakowicz, J. R., 2006, 3ª Edición.
- [26] **“Preparación, caracterización y análisis de materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-caolín”**, Castrillo Sánchez, P. D., Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.
- [27] **“Estudio de nanocompuestos de matriz epoxi/sílice”**, Claire, Tesis Doctoral, 2012.
- [28] **“Estudio por fluorescencia intrínseca y FT-NIR del efecto de la presencia de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en las transiciones térmicas del PS”**, Chivite Larrazbal, J, Universidad Carlos III de Madrid, Dpto. de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, 2010.



- [29] **“Experimental and theoretical study of a fast curing adhesive”**, Harald Preu and Manfred Mengel, International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27, 4.
- [30] **“Therm Anal. Calorim”**, J. Macan, I. Brnardic, M. Ivan and H.J. Mencer, 2005.
- [31] **“Fluorescence method to estimate the distribution of stresses in polymer materials”**, Olmos, D, Aznar, A.J, Gonzalez-Benito, J, Baselga, J, Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143, 495-500
- [32] **“Fluorescent labels to study thermal transitions in epoxy/silica composites”**, Albala, R, Olmos, D, Aznar, A.J, Baselga, J, Gonzalez-Benito, J, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 277, 71-78.
- [33] **“The glass transition from the point of view of DSC measurements”**, 1999.
- [34] **“Estudio de la transición vítrea en el poliestireno por DSC y MDSC”**, P. Pineda, N. Nieto, M. Gómez, L. Quintero, 2006.
- [35] **“Physical aging of single wall carbon nanotube polymer nanocomposites: effect os functionalization of the nanotube on the enthalpy relaxation”**, Flory, A.L, Ramanathan, T, Catherine, L, Macromolecules, 2010, 43, 4247-4252.
- [36] **“Effect os cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites”**, Putz, K, Palmeri, M, Cohn, R, Catherine, L, Macromolecules, 2008, 41, 6752-6756.
- [37] **“Physical aging of epoxy polymers and their composites”**, Odegard, G, Bandyopadhyay, A, Polymer Physics, 2011, 49, 1695-1716.
- [38] **“Fluorescence Probes for Polymer free-volume”**, a) R. O. Loutfy, K. Y. Law, J. Phys Chem. 1980, 84, 2803; b) R. O. Loutfy, K. Y. Law, Macromolecules 1981, 14, 587; c) R. O. Loutfy, Macromolecules 1981, 14, 270; Pure and Applied Chemistry (1986) 58, 1239-1248
- [39] **“Sensing the glass transition in thin and ultrathin polymer films via fluorescence probes and labels”**, Ellison, CJ; Torkelson, JM J., Polym. Sci. Part B- Polym Phys (2002) 40 , 2745-2758
- [40] **“Glass Transition Kinetics of Amorphous Polymers”**, Prashanth Badrinarayanan, Texas Tech University, 2007, 5-15.
- [41] **“Movilidad de nudos en una red”**, A.P. Dorado, Tesis Doctoral, 2003.
- [42] **“Polymer”**, J.F. Bristow, D.S. Kalika, 1990.
- [43] **“Theory and interpretation of fluorescente and phosphorescence”**, R.S. Becker, 1998, Capítulo 4 y 10.